ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ

Χημεία

γ΄ Λυκείου

Θανασής Λιναρδάκης

ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΔΙΔΑΚΤΙΚΩΝ ΒΙΒΛΙΩΝ
ΑΘΗΝΑ

1

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.1 Τροχιακό-κβαντικοί αριθμοί
1.2 Αρχές δόμησης
1.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς *s,p,d,f*)-στοιχεία μετάπτωσης
1.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων
1.5 Ηλεκτρονιακοί τύποι - σχήματα μορίων (θεωρία VSEPR)
Ερωτήσεις - προβλήματα

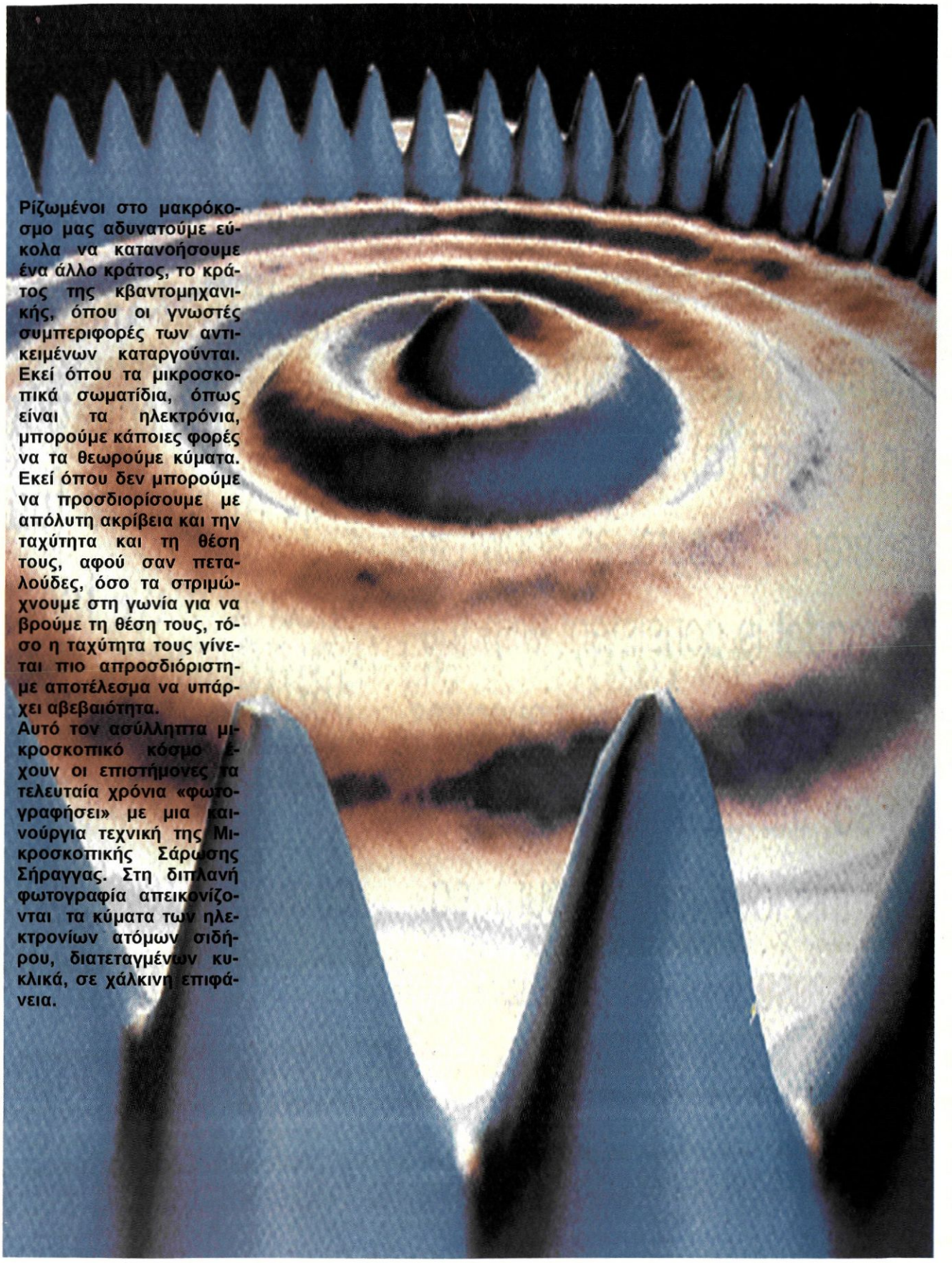
Η κβαντομηχανική μας έχει δείξει τι συμβαίνει, και στο βαθύτερο δυνατό επίπεδο...έχει χρησιμοποιήσει τις ιδέες του πειραματικού χημικού - η φανταστική αντίληψη που ήλθε σ' αυτούς που έζησαν στα εργαστήρια τους και άφηναν τις σκέψεις τους να επιμένουν δημιουργικά στα δεδομένα που έβρισκαν - και έχει δείξει πως συμφωνούν όλες μαζί, πως, εάν επιθυμείται, έχουν όλες μαζί μία μόνο εξήγηση, και πως αυτή η κρυφή σχέση μεταξύ τους μπορεί να αποκαλυφθεί»

C.A. Coulson

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις το ατομικό πρότυπο του Bohr, εξηγώντας τις δύο φερώνυμες συνθήκες και την εξίσωση Planck.
- Να περιγράφεις το κβαντομηχανικό πρότυπο του ατόμου, με βάση την κυματική θεωρία της ύλης του de Broglie, την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg και την κυματική εξίσωση του Schrödinger.
- Να εξηγείς τι είναι τροχιακό και να το διακρίνεις από τη τροχιά. Να ορίζεις τι είναι στιβάδα και τι υποστιβάδα, με βάση την έννοια του τροχιακού.
- Να αναφέρεις τι εκφράζει ο κάθε κβαντικός αριθμός και τι τιμές παίρνει.
- Να περιγράφεις τις βασικές αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (απαγορευτική αρχή του Pauli, αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κανόνας του Hund). Να γράφεις την ηλεκτρονιακή δομή ενός ατόμου στη θεμελιώδη του κατάσταση, αν γνωρίζεις τον ατομικό του αριθμό.
- Να συνδέεις την ηλεκτρονιακή δόμηση με την κατάταξη των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα. Να ταξινομείς τα στοιχεία, ανάλογα με την ηλεκτρονιακή τους δόμηση, στους τομείς *s, p, d, f.*
- Να διακρίνεις την περιοδική τάση των στοιχειών από το Na έως το Ar ($3^{η}$ περίοδος) με εφαρμογή στα οξείδια και χλωρίδια τους.
- Να αναφέρεις και να αιτιολογείς τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως.
- Να ορίζεις τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου: ατομική ακτίνα, ενέργεια ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένεια και να συνδέσεις τις τιμές αυτών με την ηλεκτρονιακή δομή και κατ' επέκταση με τη θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα.
- Να γράφεις τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis καθαρών ουσιών (στοιχείων ή ενώσεων).
- Να αναπτύσσεις τη θεωρία VSEPR και να περιγράφεις με βάση αυτή τη γεωμετρία ορισμένων μορίων.



Ρίζωμένοι στο μακρόκοσμο μας αδυνατούμε εύκολα να κατανοήσουμε ένα άλλο κράτος, το κράτος της κβαντομηχανικής, όπου οι γνωστές συμπεριφορές των αντικειμένων καταργούνται. Εκεί όπου τα μικροσκοπικά σωματίδια, όπως είναι τα ηλεκτρόνια, μπορούμε κάποιες φορές να τα θεωρούμε κύματα. Εκεί όπου δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε με απόλυτη ακρίβεια και την ταχύτητα και τη θέση τους, αφού σαν πεταλούδες, όσο τα στριμώχνουμε στη γωνία για να βρούμε τη θέση τους, τόσο η ταχύτητα τους γίνεται πιο απροσδιόριστη με αποτέλεσμα να υπάρχει αβεβαιότητα.

Αυτό τον ασύλληπτα μικροσκοπικό κόσμο έχουν οι επιστήμονες τα τελευταία χρόνια «φωτογραφήσει» με μια καινούργια τεχνική της Μικροσκοπικής Σάρωσης Σήραγγας. Στη διπλανή φωτογραφία απεικονίζονται τα κύματα των ηλεκτρονίων ατόμων σιδήρου, διατεταγμένων κυκλικά, σε χάλκινη επιφάνεια.

1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται προσπάθεια να δοθούν οι «σύγχρονες» απόψεις γύρω από τη δομή του ατόμου. Είναι πραγματικά μια δύσκολη προσπάθεια μια και από την «εύληπτη» τροχιά του Bohr περνάμε σε στιβάδες, υποστιβάδες και τροχιακά. Περνάμε από τη «βεβαιότητα» στην αβεβαιότητα και στην πιθανότητα, με το τροχιακό σαν το χώρο που είναι δυνατόν να βρίσκεται το κάθε ηλεκτρόνιο. Οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί και οι αρχές δόμησης (*απαγορευτική αρχή Pauli, αρχή ελάχιστης ενέργειας και κανόνας του Hund*) θα μας βοηθήσουν να κατανείμουμε τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου γύρω από τον πυρήνα του. Με την κατανομή των ηλεκτρονίων αυτή θα αποκαλυφθεί όλη η «λογική» του περιοδικού πίνακα. Θα ερμηνευθούν με τον τρόπο αυτό και η θέση και οι ιδιότητες (όπως π.χ. η ηλεκτρονιοσυγγένεια) των στοιχείων.

Έπειτα θα ασχοληθούμε με το μόριο. Με βάση τη δομή των στοιχείων θα δοθεί μια άποψη για τον «τύπο» της ένωσης, που δίνουν τα άτομα όταν ενώνονται. Και οι ηλεκτρονιακοί κατά Lewis τύποι είναι μια πολύ καλή *προσέγγιση* στο θέμα αυτό. Με τους τύπους αυτούς αρκετές ιδιότητες των ενώσεων μπορούν πλέον να ερμηνευθούν. Όμως το παζλ δεν έχει ακόμη ολοκληρωθεί. Για να συμπληρωθεί έρχεται η μοριακή γεωμετρία, η οποία μας δίνει κανόνες για να προβλέψουμε πλέον το σχήμα του μορίου σαν ένα γεωμετρικό «αντικείμενο». Η θεωρία VSEPR είναι εδώ ένα πολύτιμο «εργαλείο».

Niels Bohr (1885-1962). Δανός φυσικός. Ήταν μαθητής του Rutherford (πανεπιστήμιο Manchester) και του Thomson (πανεπιστήμιο Cambridge). Αργότερα έγινε διευθυντής στο Ινστιτούτο Θεωρητικής Φυσικής στην Κοπεγχάγη. Κοντά του μαθήτευσαν μεγάλες προσωπικότητες από τους οποίους επτά τιμήθηκαν αργότερα με βραβεία Nobel, όπως ο Heisenberg και ο Pauli.
Ο Bohr εφάρμοσε τις βασικές αρχές της κλασικής φυσικής σε συνδυασμό με τις αρχές της κβαντικής θεωρίας (της φυσικής του μικρόκοσμου), με αποτέλεσμα το ατομικό του πρότυπο να αποτελεί υβρίδιο δύο διαφορετικών τρόπων σκέψεως. Παρά το γεγονός ότι τελικά η παραδοχή του για κυκλικές τροχιές αποδείχτηκε λανθασμένη, οι σκέψεις του Bohr εξακολουθούν να έχουν μεγάλη αξία, καθώς αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη των σύγχρονων αντιλήψεων περί ατόμου (κβαντομηχανικό πρότυπο ατόμου).
Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Nobel 1922, ενώ προς χάριν του ονομάστηκε το υπ΄ αριθμό 107 στοιχείο του περιοδικού πίνακα Ns (nielsbohrium).

1.1 Τροχιακό - κβαντικοί αριθμοί

Τροχιακό

Το απλό ατομικό μοντέλο που περιγράψαμε στην Α΄ Λυκείου στηρίχτηκε κυρίως στις απόψεις του Bohr. Το ατομικό πρότυπο του Bohr (1913) αποτελεί συνέχεια του ατομικού πλανητικού προτύπου του Rutherford, στο οποίο ο Bohr ενσωμάτωσε τις πρωτοποριακές για εκείνη την εποχή ιδέες της κβαντικής θεωρίας. Το ατομικό πρότυπο του Bohr μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά με τις περίφημες δύο συνθήκες του:

1η συνθήκη (μηχανική συνθήκη)

- *Τα ηλεκτρόνια περιστρέφονται γύρω από τον πυρήνα σε ορισμένες κυκλικές τροχιές. Κάθε επιτρεπόμενη τροχιά έχει καθορισμένη ενέργεια, είναι δηλαδή κβαντισμένη.*

Στην περίπτωση του ατόμου του υδρογόνου η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου υπολογίστηκε ότι είναι:

$$E_n = \frac{-2{,}18\ 10^{-18}\ \mathrm{J}}{n^2}$$

όπου, $n = 1, 2, 3, ..$ ο ***κύριος κβαντικός αριθμός***, ο οποίος καθορίζει την ενεργειακή στάθμη του ηλεκτρονίου.

Το αρνητικό πρόσημο στην παραπάνω έκφραση έχει τη φυσική έννοια ότι όσο μεγαλώνει η τιμή του n, τόσο μεγαλώνει η ενέργεια του ηλεκτρονίου. Με άλλα λόγια, όσο το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από τον πυρήνα, τόσο μεγαλώνει η ενέργεια του. Αναμένεται μάλιστα να πάρει τη μεγίστη τιμή ($E = 0$), όταν το ηλεκτρόνιο απομακρυνθεί αρκετά και η έλξη του πυρήνα μηδενιστεί. Σ' αυτή την περίπτωση, το ηλεκτρόνιο παύει πλέον να ανήκει στο άτομο και έχει επέλθει ***ιοντισμός***.

Ένα άτομο λέμε ότι είναι σε ***θεμελιώδη κατάσταση***, όταν τα ηλεκτρόνια του είναι κατά το δυνατό πλησιέστερα στον πυρήνα. Αντίθετα, λέμε πως το άτομο είναι σε ***διέγερση***, όταν π.χ. με θέρμανση τα ηλεκτρόνια μεταπηδήσουν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες.

2η συνθήκη (οπτική συνθήκη)

- *Το ηλεκτρόνιο εκπέμπει ή απορροφά ενέργεια υπό μορφή ακτινοβολίας μόνο όταν μεταπηδά από μια τροχιά σε μια άλλη, όταν δηλαδή αλλάζει ενεργειακή* στάθμη.

Ειδικότερα, όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε εκπέμπει ακτινοβολία, ενώ όταν μεταπίπτει από χαμηλότερη σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη τότε απορροφά ενέργεια.

Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Γερμανού φυσικού Planck (1900), οι οποίες εγκαινιάζουν μια νέα θεώρηση στην ερμηνεία του μικρόκοσμου (***κβαντική θεωρία***), έχουμε :

- *Η ακτινοβολία εκπέμπεται όχι με συνεχή τρόπο αλλά σε μικρά πακέτα (**κβάντα**). Τα κβάντα φωτός ή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας γενικότερα ονομάζονται **φωτόνια**.*

Με βάση τις σκέψεις του Planck κάθε κβάντο μεταφέρει ενέργεια, E, ανάλογη προς τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν. Δηλαδή,

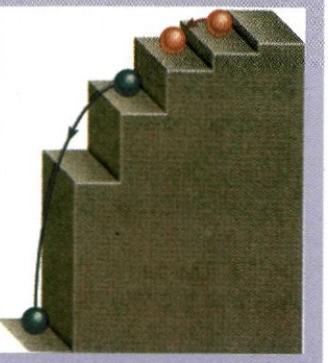
$$E = h\nu$$

όπου, h : η σταθερά Planck, που είναι ίση με $6{,}63\ 10^{-34}$ J s

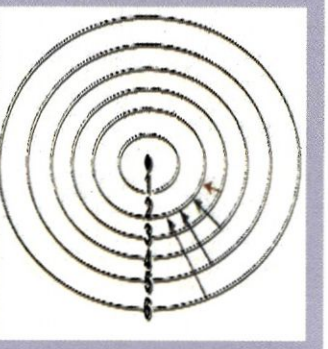
Υιοθετώντας τις ιδέες του Planck, ο Bohr οοδηγήθηκε στην παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

η οποία συσχετίζει τη διαφορά ενέργειας, ΔE, κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από μια ενεργειακή στάθμη (E_i), σε μια άλλη μικρότερης (E_f), με τη συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, ν. Το πρότυπο του Bohr είχε μεγάλη επιτυχία στην ερμηνεία του γραμμικού φάσματος εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου. Κάθε φασματική γραμμή μπορούσε



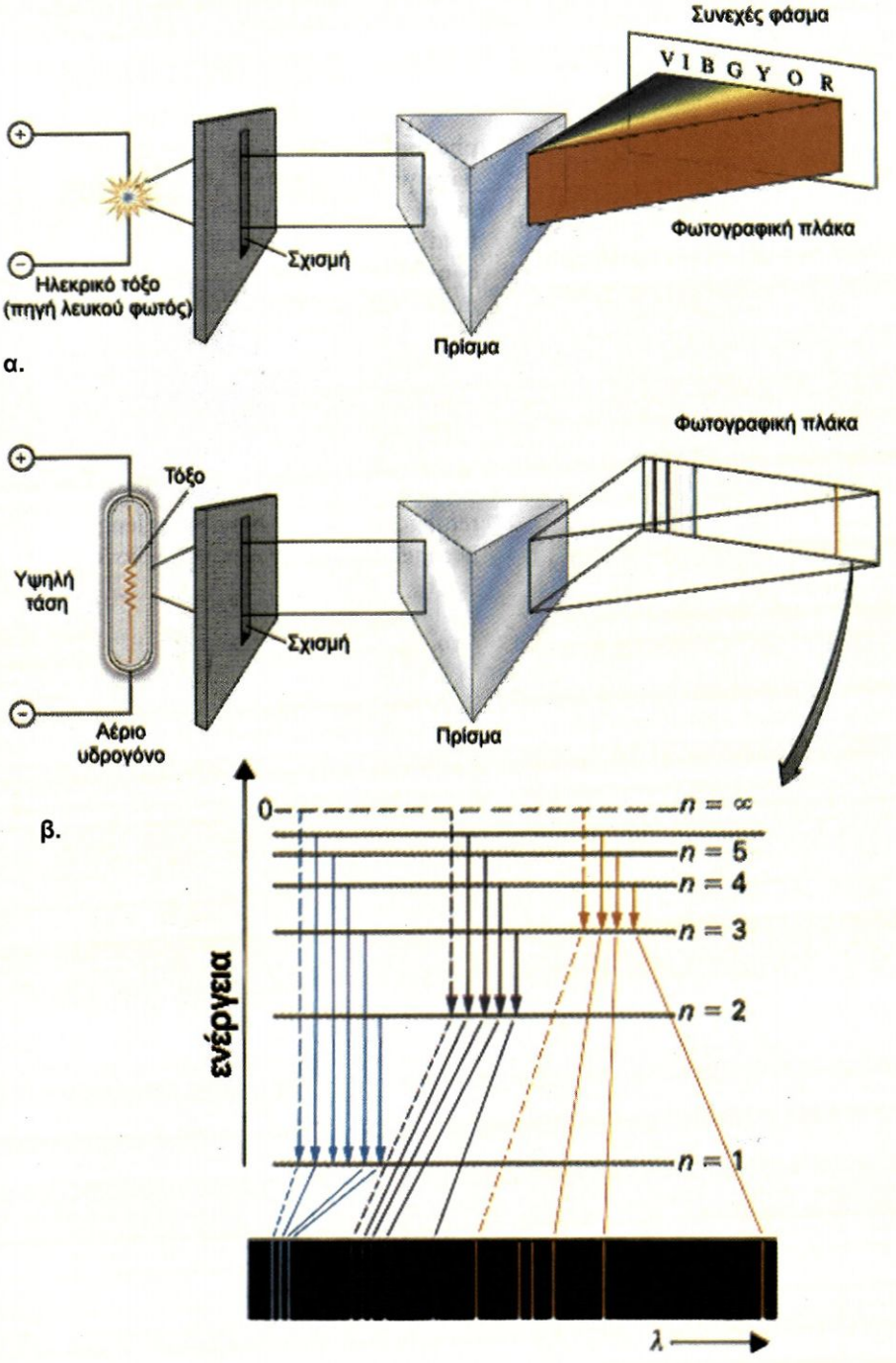
Μηχανικό ανάλογο των αντιλήψεων του Bohr.Το e^- κινείται σε ορισμένες τροχιές με καθορισμένες ενεργειακές στάθμες. Όταν το e^- μετακινείται από τη μια ενεργειακή στάθμη στην άλλη, τότε αποβάλλει ή προσλαμβάνει ενέργεια.

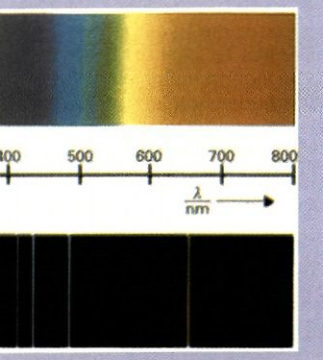


Η παραμονή του ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση διαρκεί ελάχιστα (10^{-10} -10^{-8} s). Το άτομο μεταπίπτει σε μια λιγότερη διεγερμένη κατάσταση ή στη θεμελιώδη του κατάσταση. Κάθε μετάπτωση συνοδεύεται από την εκπομπή ενός φωτονίου.

• Η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελεί το μέτρο του ενεργειακού περιεχομένου των φωτονίων της.

να συσχετιστεί με μεταπτώσεις ηλεκτρονίων προς την ίδια ενεργειακή στάθμη (βλέπε σχήμα 1.1).





Συνεχές φάσμα (πάνω).
Γραμμικό φάσμα (κάτω).

ΣΧΗΜΑ 1.1
α. Πηγή λευκού φωτός αναλύεται σε πρίσμα και δημιουργεί μια συνεχή χρωματιστή ταινία (συνεχές φάσμα εκπομπής), που αποτυπώνεται σε φωτογραφική πλάκα.
β. Σωλήνας καθοδικών ακτίνων, που περιέχει υδρογόνο σε κατάσταση διέγερσης, εκπέμπει φως το οποίο μετά την ανάλυση του σε πρίσμα, σχηματίζει σε φωτογραφική πλάκα μια σειρά από φωτεινές γραμμές (φασματικές γραμμές). Κάθε γραμμή αντιστοιχεί σ' ένα διαφορετικό μήκος κύματος ή χρώματος. Αυτό είναι το γραμμικό ατομικό φάσμα εκπομπής του υδρογόνου. Γενικώς, τα ατομικά φάσματα εκπομπής είναι χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου, αποτελούν, δηλαδή, ένα είδος «δακτυλικού αποτυπώματος», γι΄ αυτό και βρίσκουν εφαρμογές στη στοιχειακή χημική ανάλυση.

Η θεωρία του Bohr, παρά τη μεγάλη επιτυχία που γνώρισε στην αρχή, έπρεπε να εγκαταλειφθεί δώδεκα μόλις χρόνια μετά, καθώς δεν κατάφερε να ερμηνεύσει, ούτε τα φάσματα εκπομπής πολυπλοκότερων του υδρογόνου ατόμων (πολυηλεκτρονικά άτομα π.χ. He, Li κλπ.), ούτε το χημικό δεσμό.

Τη βάση για την ανάπτυξή των σύγχρονων αντιλήψεων γύρω από το άτομο έδωσε η ***κυματική θεωρία της ύλης του De Broglie*** (1924):

➢ *Το φως, του οποίου το κβάντο ονομάζεται φωτόνιο, όπως και κάθε κινούμενο μικρό σωματίδιο π.χ. ηλεκτρόνιο, παρουσιάζει διττή φύση, σωματιδίου (κβάντα) και κύματος (ηλεκτρομαγνητικό κύμα)* .

Βέβαια θα πρέπει να διευκρινίσουμε, ότι η φύση του φωτός (ή ηλεκτρονίου) είναι μία, δηλαδή, δεν αλλάζει συνεχώς, απλώς, άλλοτε εκδηλώνεται ο σωματιδιακός και άλλοτε ο κυματικός χαρακτήρας του, ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζουμε. Για παράδειγμα η κυματική φύση των ηλεκτρονίων εκδηλώνεται με την περίθλαση των ηλεκτρονίων σε κρυσταλλικό πλέγμα, η οποία βρίσκει εφαρμογή στη λειτουργία των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.
Το μήκος κύματος, λ, ενός σωματιδίου μάζας, m, και ταχύτητας, u, δίνεται από τη σχέση:

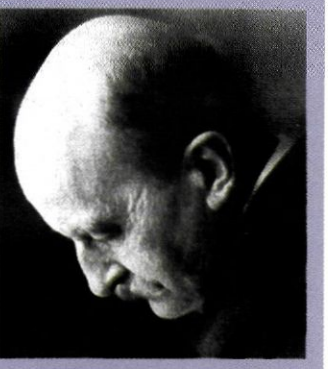
$$\lambda = \frac{h}{m\,u}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι για να εκδηλωθεί ο κυματικός χαρακτήρας ενός σωματιδίου θα πρέπει αυτό να έχει μικρή μάζα και μεγάλη ταχύτητα. Π.χ. μπάλα του τένις, κινούμενη με ταχύτητα 65 km h^{-1} αντιστοιχεί σε υλικό μήκους κύματος $\lambda < 10^{-33}$ m, το οποίο υπολείπεται κατά πολύ ακόμη και της διαμέτρου των ατομικών πυρήνων. Αντίθετα, η πολύ μικρή μάζα και η σχετικά μεγάλη ταχύτητα των ηλεκτρονίων μας επιτρέπουν να ανιχνεύσουμε την κυματική φύση της κίνησης τους ($\lambda \approx 10^{-10}$ m).

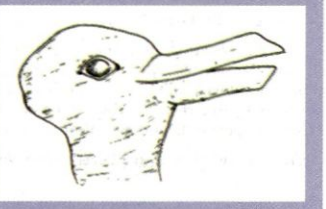
Θεμελιώδης επίσης συμβολή στην ανάπτυξη της σύγχρονης αντίληψης για το άτομο έδωσε ***η αρχή της αβεβαιότητας (απροσδιοριστίας) του Heisenberg*** (1927):

➢ *Είναι αδύνατο να προσδιορίσουμε με ακρίβεια συγχρόνως τη θέση και την ορμή (p= m u) ενός μικρού σωματιδίου π.χ. ηλεκτρονίου.*

Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια για τον προσδιορισμό της θέσης του σωματιδίου (π.χ. ηλεκτρονίου), τόσο μεγαλύτερο είναι το σφάλμα, δηλαδή, τόσο μεγαλύτερη αβεβαιότητα υπάρχει κατά τον προσδιορισμό της ορμής του, και αντιστρόφως. Στην περίπτωση μεγάλων σωμάτων, π.χ. κινούμενη μπάλα ποδοσφαίρου, τα σφάλματα αυτά είναι αμελητέα. Έτσι, μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια ταυτόχρονα η θέση και η ταχύτητα της μπάλας, οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Στην περίπτωση, όμως, υποατομικών σωματιδίων π.χ. ηλεκτρονίων τα σφάλματα αυτά δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα και κατά συνέπεια υπάρχει πάντοτε κάποια αβεβαιότητα, είτε ως προς τη θέση, είτε ως προς την ορμή τους. Η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας οδηγεί αυτομάτως στην κατάρριψη όλων των πλανητικών προτύπων, συμπεριλαμβανομένου και του ατομικού πρότυπου Bohr. Πράγματι η παραδοχή της κίνησης του ηλεκτρονίου σε καθορισμένη κυκλική τροχιά προϋποθέτει, με βάση τους νόμους της κυκλικής κίνησης, επακριβή γνώση της θέσης και της ταχύτητας.



Max Planck (1858-1947) Γερμανός φυσικός. Από έφηβος αποφάσισε να σπουδάσει φυσική, παρόλο που ο πρόεδρος του τμήματος φυσικής στο πανεπιστήμιο του Μονάχου προσπάθησε να τον αποτρέψει: «ότι είχε να δώσει η φυσική το έχει δώσει, ασχολήσου με κάτι άλλο». Ευτυχώς, ο Planck δεν άκουσε τη συμβουλή του. Σπούδασε φυσική στο πανεπιστήμιο του Μονάχου και αργότερα έγινε καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου. Σήμερα ο Planck θεωρείται ο πατέρας της κβαντικής θεωρίας. Για την προσφορά του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1918.



Όπως στις παραπάνω φωτογραφίες συνυπάρχει ένας λαγός με ένα πουλί (πάνω), μια όμορφη με μια άσχημη γυναίκα (κάτω), έτσι και στο ηλεκτρόνιο συνυπάρχει το σωματίδιο και το κύμα.

Την ίδια εποχή ο Schrödinger έδωσε την περίφημη ***κυματική εξίσωση***, η οποία μαθηματικά συσχετίζει τη σωματιδιακή και κυματική συμπεριφορά του ηλεκτρονίου. Εδώ ανοίγει ο δρόμος για την ανάπτυξη της ***κβαντομηχανικής***, μιας νέας μηχανικής που μπορεί να εφαρμοστεί στο μικρόκοσμο του ατόμου. Σήμερα δε θεωρούμε πλέον ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση ένα ηλεκτρόνιο.

Με βάση την εξίσωση Schrödinger υπολογίζεται η ενέργεια, E_n, του ηλεκτρονίου, η οποία βρίσκεται σε πλήρη ταύτιση με αυτή που προσδιόρισε ο Bohr (κβάντωση ενέργειας). Επιπλέον η εξίσωση προσδιορίζει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε ορισμένο χώρο, πράγμα που βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με τις αντιλήψεις του Bohr (καθορισμένες τροχιές). Πιο αναλυτικά, η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις ***κυματοσυναρτήσεις ψ***, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου με ορισμένη ενέργεια (E_n) και ονομάζονται ***ατομικά τροχιακά.*** Η ονομασία αυτή δόθηκε για να τιμηθεί η προσφορά του Bohr.

Τα ατομικά τροχιακά αποτελούν συναρτήσεις θέσης του ηλεκτρονίου στο άτομο π.χ. είναι της μορφής $\psi(x, y, z)$, όπου x, y, z είναι οι συντεταγμένες που καθορίζουν τη θέση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Το ψ αυτό καθεαυτό δεν έχει φυσική σημασία. Βέβαια, αποτελεί κατά κάποιο τρόπο μια ένδειξη της παρουσίας, ή μη, του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα ($\psi = 0$ υποδηλώνει την απουσία και $\psi \neq 0$ την παρουσία του ηλεκτρονίου). Αντίθετα, το ψ^2 έχει σημαντική φυσική σημασία, καθώς

➢ *Το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα.*

Για παράδειγμα:

Στη θέση A: $\psi = 0{,}1$ ή $\psi^2 = 0{,}01$

Στη θέση B: $\psi = -0{,}3$ ή $\psi^2 = 0{,}09$

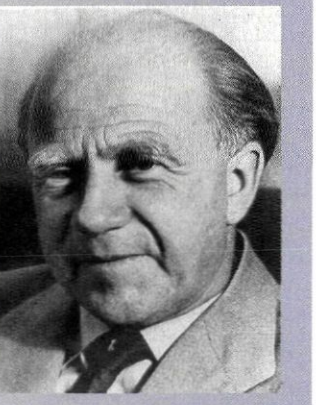
Δηλαδή, η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στη θέση B είναι εννιά φορές μεγαλύτερη από όσο στη θέση A.

Με άλλα λόγια μπορούμε να πούμε ότι,

➢ *Το ψ^2 (ή ακριβέστερα το $-e\psi^2$, όπου $-e$ το φορτίο του ηλεκτρονίου) εκφράζει την κατανομή ή την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους στο χώρο γύρω από τον πυρήνα.*

Εδώ θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι η εξίσωση Schrödinger διατυπώθηκε για να περιγράψει μαθηματικά τη συμπεριφορά του ηλεκτρόνιου του ατόμου του υδρογόνου. Μπορεί βέβαια με κατάλληλες προσεγγίσεις να εφαρμοστεί και σε πολυηλεκτρονικά άτομα, παρόλο που η επίλυση της εξίσωσης και ο προσδιορισμός των κυματοσυναρτήσεων, ψ, για τα ηλεκτρόνια σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι ένα πολύπλοκο μαθηματικό πρόβλημα. Ωστόσο, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το υδρογόνο, μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για να μελετήσουμε την ηλεκτρονιακή δομή βαρύτερων ατόμων.

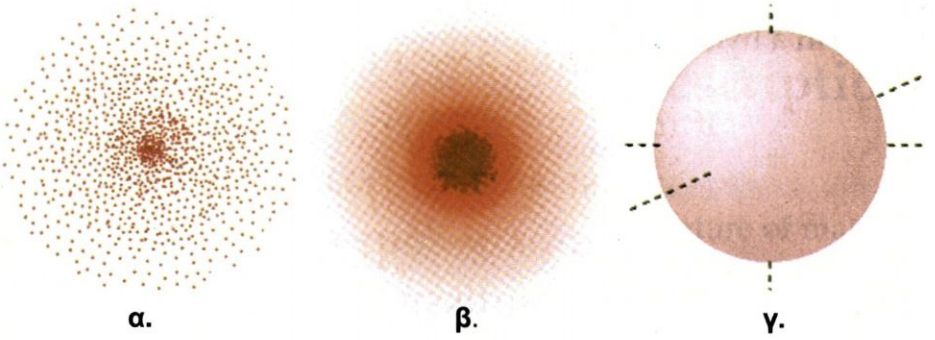
L. de Broglie (1892-1977) Γάλλος δούκας, φυσικός (με πρώτο πτυχίο στην ιστορία). Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 1929 για την ανακάλυψή του ότι το ηλεκτρόνιο έχει κυματική φύση. Η εργασία του αυτή αποτελεί τη βάση λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

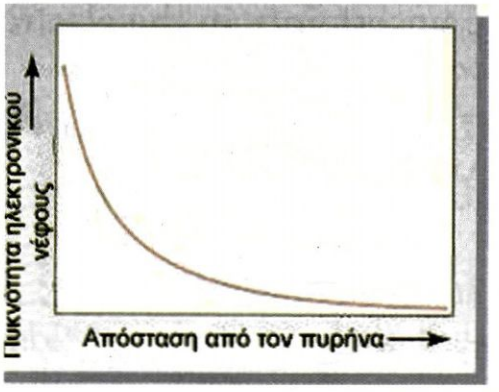


W. Heisenberg (1901-1976) Γερμανός βοηθός του Bohr, σε ηλικία μόλις 32 ετών, τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ.

E. Schrödinger (1887-1961) Αυστριακός φυσικός. Η θεωρία του συνοψίζεται στην περίφημη κυματική εξίσωση, που περιγράφει με επιτυχία την κίνηση των μικρών σωματιδίων. Για την εργασία του αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ το 1933. Διαδέχτηκε τον καθηγητή Planck στο πανεπιστήμιο του Βερολίνου.

Παρακάτω δίνεται υπό μορφή παραδείγματος, η σχηματική απεικόνιση του ηλεκτρονιακού νέφους (της συνάρτησης ψ^2) του ατόμου του υδρογόνου, στη θεμελιώδη του κατάσταση.





ΣΧΗΜΑ 1.2 Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους του ατόμου του υδρογόνου σε μη διεγερμένη κατάσταση: α) με «στιγμές» β) με πυκνότητα χρώματος γ) με «οριακές» καμπύλες (πάνω).
Γραφική παράσταση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους σε συνάρτηση με την απόσταση από τον πυρήνα (κάτω).

Στην παρουσίαση με «στιγμές» (βλέπε σχήμα α.) η πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους, που είναι και ανάλογη της πιθανότητας παρουσίας του ηλεκτρονίου, καθορίζεται από τον αριθμό των κουκκίδων ανά μονάδα όγκου. Η παράσταση αυτή μας θυμίζει την εικόνα εντόμων γύρω από ένα λαμπτήρα. Στο β΄ σχήμα, η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι ανάλογη της πυκνότητας του χρώματος. Να παρατηρήσουμε, ότι το ηλεκτρονιακό νέφος έχει τη μεγίστη πυκνότητα κοντά στον πυρήνα, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι εκεί γίνεται εξουδετέρωση φορτίων. Στις «οριακές» καμπύλες, που είναι και η πιο συνηθισμένη απεικόνιση της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2), το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει τη μέγιστη πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους π.χ. 90-99% αυτής.

Τέλος, ξεκαθαρίσουμε ότι οι παραπάνω γραφικές παραστάσεις απεικονίζουν την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους (ψ^2) και όχι το τροχιακό (ψ), όπως πολλές φορές αναφέρεται (χάριν απλούστευσης).

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΟ ΑΤΟΜΙΚΟ ΤΡΟΧΙΑΚΟ

«.... Το ατομικό τροχιακό δεν είναι απλά ο χώρος που συχνάζει το ηλεκτρόνιο. Τα ατομικό τροχιακό (το τετράγωνό του για την ακρίβεια) δίνει την πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους στα διάφορα σημεία του χώρου....
....Τα ατομικά τροχιακά είναι οι λύσεις ψ της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου, όχι οι λύσεις των εξισώσεων Schrödinger πολυηλεκτρονικών ατόμων....
...Στο πρότυπο Bohr η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στον πυρήνα είναι μηδέν, στα ατομικά τροχιακά είναι συχνά διαφορετική από μηδέν...»
(Πνευματικάκης - Κατάκης «Ανόργανος Χημεία Α΄»)

«Ένα φανταστικό πέραμα για τη μέτρηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε χώρο ΔV, γύρω από τον πυρήνα ενός ατόμου, με τη βοήθεια ενός μικροσκοπικού ακουστικού μεγέθους ΔV. Κάθε φορά που περνά το ηλεκτρόνιο από τον όγκο ΔV ακούγεται ένας κτύπος, όπως μετράμε τους κτύπους της καρδιάς. Ο αριθμός των κτύπων αποτελεί ένα μέτρο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για το χώρο που εξετάζουμε ΔV.».
(Κ. Τσίπης « Χημεία 1. Άτομα και Μόρια »)

«....αν και δεν γνωρίζουμε την ακριβή θέση του ηλεκτρονίου σε δεδομένη στιγμή, το ψ^2 (το τετράγωνό του τροχιακού) προσδιορίζει την περιοχή του χώρου, γύρω από τον πυρήνα όπου μπορούμε να το αναζητήσουμε...»
(J. McMurry «Οργανική Χημεία τόμος 1»)

Κβαντικοί αριθμοί

Στο ατομικό πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), εισάγεται αυθαίρετα, για τον καθορισμό της ενεργειακής στάθμης του ηλεκτρονίου. Στην κβαντομηχανική εισάγονται τρεις κβαντικοί αριθμοί για τον καθορισμό της κατανομής των ηλεκτρονιακού νέφους (ατομικού τροχιακού). Οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί προκύπτουν από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου και είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) και ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l). Κάθε δυνατή τριάδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l) οδηγεί σε μια λύση της εξίσωσης Schrödinger, καθορίζοντας ένα συγκεκριμένο τροχιακό του ατόμου. Να παρατηρήσουμε, ότι οι κβαντικοί αυτοί αριθμοί μπορούν άνετα να εφαρμοστούν και σε άλλα άτομα εκτός του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (π.χ. He^+, Li^{2+}). Τέλος, ορίστηκε ο τέταρτος κβαντικός αριθμός, ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s), ο οποίος όμως δε συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου και κατά συνέπεια στο καθορισμό του ατομικού τροχιακού.

Ο κύριος κβαντικός αριθμός (n) παίρνει ακέραιες τιμές 1, 2, 3 ...
Με βάση το πρότυπο του Bohr ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει την τροχιά που κινείται το ηλεκτρόνιο. Με βάση την κβαντομηχανική:

➢ *Ο κύριος κβαντικός αριθμός καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους (ή τροχιακού).*

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του n τόσο πιο απομακρυσμένο από τον πυρήνα είναι, κατά μέσο όρο, το ηλεκτρονιακό νέφος. Να θυμηθούμε επίσης ότι ο κύριος κβαντικός αριθμός έχει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου (βλέπε ατομικό πρότυπο Bohr).

➢ *Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό (n) συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.*

Ο συμβολισμός των στιβάδων ή φλοιών γίνεται με γράμματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

κύριος κβαντικός αριθμός, n	1	2	3	4	....
στιβάδα ή φλοιός	K	L	M	N	....

Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός ή αζιμουθιακός (l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή που έχει ο n, δηλαδή, 0,1,2,...(n-1).

➢ *Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός l καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονικού νέφους (τροχιακού). Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l αποτελούν υποστιβάδα ή υποφλοιό.*

Οι υποστιβάδες ή υποφλοιοί συμβολίζονται με γράμματα. Με τον ίδιο τρόπο συμβολίζονται και τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά, όπως φαίνεται στο παρακάτω πίνακα:

• Στιβάδα ή φλοιός είναι το σύνολο των τροχιακών με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, n.

• Ο κύριος κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της έλξης πυρήνα - ηλεκτρονίου.

• Ο δευτερεύων κβαντικός αριθμός είναι ενδεικτικός της άπωσης μεταξύ των ηλεκτρονίων.

αζιμουθιακός καβαντικός αριθμός, *l*	0	1	2	3	....
υποστιβάδα	*s*	*p*	*d*	*f*	
ατομικό τροχιακό	*s*	*p*	*d*	*f*	....

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός(m_l) παίρνει τιμές ανάλογα με την τιμή του l και συγκεκριμένα παίρνει τις τιμές $-l$, $(-l+1)$, …, 0,…l, $(l-1)$, $+l$

➢ *Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_l καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονικού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z.*

Το όνομα «μαγνητικός» προέρχεται από το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο, ως κινούμενο φορτίο που είναι, δημιουργεί μαγνητικό πεδίο καθορισμένης φοράς.

➢ *Σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό.*

Σε κάθε υποστιβάδα με τιμή δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού *l αντιστοιχούν* $(2l+1)$ τροχιακά. Δηλαδή,
με $l = 0$ (υποστιβάδα s), έχουμε $(2 \cdot 0 + 1) = 1$ τροχιακό *s*
όταν $l = 1$ (υποστιβάδα p), έχουμε $(2 \cdot 1 + 1) = 3$ τροχιακά *p*
Για το τροχιακό *p* χρησιμοποιούνται τα παρακάτω σύμβολα:

μαγνητικός κβαντικός αριθμός , m_l	+1	0	-1
ατομικό τροχιακό	p_x	p_z	p_y

Ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s) παίρνει τιμές ή $+1/2$ ή $-1/2$, είναι δηλαδή ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών.

➢ *Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου (spin).*

Δηλαδή, για τιμή $m_s = +1/2$, λέμε ότι έχουμε παράλληλο spin ή spin προς τα πάνω (↑), ενώ για τιμή $m_s = -1/2$, λέμε ότι έχουμε αντιπαράλληλο spin ή spin προς τα κάτω (↓). Σε κάθε τροχιακό δε μπορούμε να έχουμε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια. Μάλιστα το ένα περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του αντίθετα από το άλλο, δηλαδή έχουν αντίθετη ιδιοπεριστροφή (spin). Τέλος να παρατηρήσουμε ότι ο κβαντικός αριθμός του spin δεν συμμετέχει στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας του ηλεκτρονίου, ούτε στον καθορισμό του τροχιακού.

Συμπερασματικά, οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση του ηλεκτρονίου στο άτομο. Δηλαδή,

οι τέσσερις κβαντικοί αριθμοί (n, l, m_l, m_s) προσδιορίζουν, αντίστοιχα:

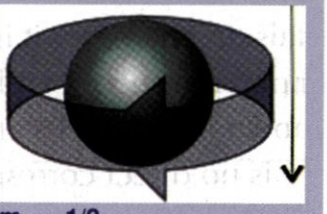
- τη στιβάδα (φλοιό)
- την υποστιβάδα (υποφλοιό)
- το τροχιακό και
- το spin

του ηλεκτρονίου

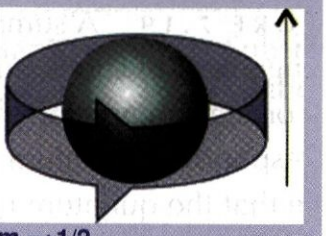
• Υποστιβάδα είναι το σύνολο των τροχιακών με τις ίδιες τιμές κβαντικών αριθμών *n* και *l*.

• Οι συμβολισμοί των τροχιακών προκύπτουν από τα αρχικά των λέξεων που χαρακτηρίζουν τις φασματικές γραμμές
s: sharp (οξύς)
p: principal(κύριος)
d: diffuse (διάχυτος)
f: fundamental (θεμελιώδης).

• Το ατομικό τροχιακό καθορίζεται με βάση τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς, n, l, m_l.



$m_s = -1/2$



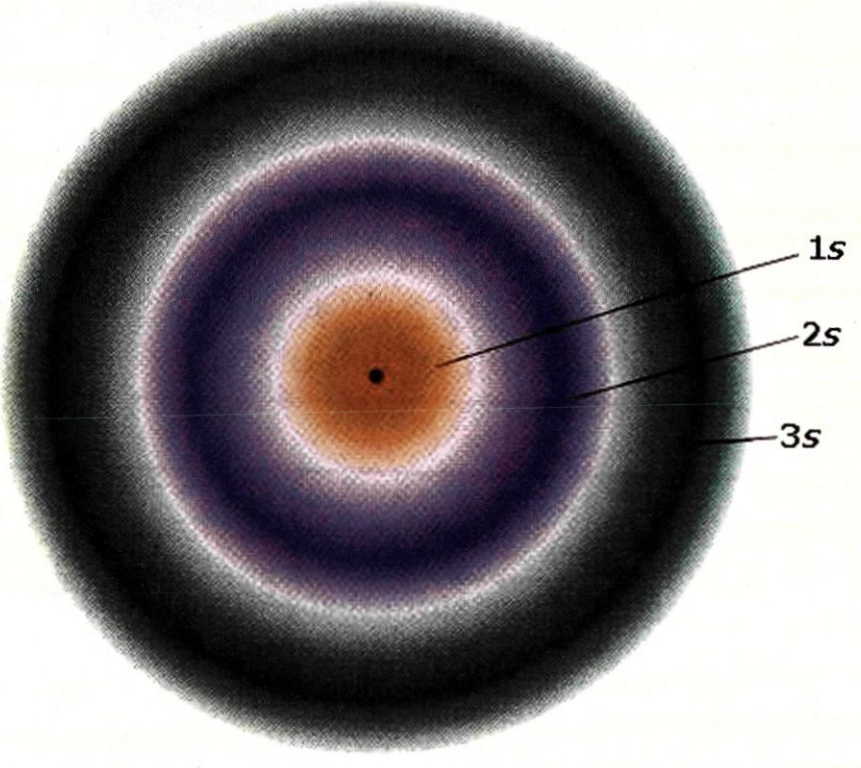
$m_s=+1/2$

Το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί γύρω από τον άξονα του (spin ηλεκτρονίου), είτε με τη φορά των δεικτών του ρολογιού, είτε αντίστροφα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε $m_s = -½$ και στη δεύτερη περίπτωση $m_s = +½$.

Γραφική απεικόνιση ατομικών τροχιακών

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, η απεικόνιση των ατομικών τροχιακών ή ακριβέστερα της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η παράσταση των τροχιακών (συναρτήσεων ψ^2) με οριακές καμπύλες είναι από τις πιο συνηθισμένες. Να θυμίσουμε, ότι το περίγραμμα της καμπύλης περικλείει το 90-99% της πυκνότητας του ηλεκτρονιακού νέφους.

Τα *s* τροχιακά ($l = 0$) έχουν σφαιρική συμμετρία, που σημαίνει ότι η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε μια ορισμένη απόσταση από τον πυρήνα είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση. Τα *s* τροχιακά συμβολίζονται με σφαίρες, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από τον κύριο κβαντικό αριθμό Όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός *n*, στον οποίο ανήκει το τροχιακό *s*, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ακτίνα της σφαίρας.



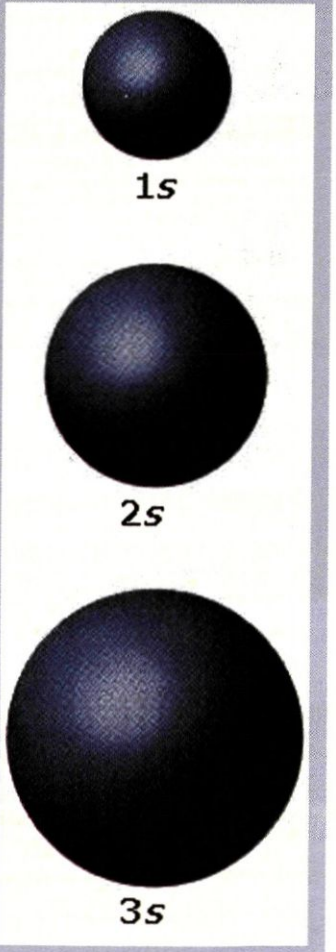
ΣΧΗΜΑ 1.3 Σχηματική παρουσίαση των 1s, 2s και 3s τροχιακών (συναρτήσεων ψ_s^2). Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη προς την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους.

Με ανάλογη σκέψη, τα *p* τροχιακά έχουν το σχήμα διπλού λοβού, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4. Το σχήμα του λοβού είναι το σχήμα που προκύπτει αν ένα σφαιρικό μπαλόνι «τραβηχτεί» από κάποιο σημείο του, π.χ. από εκεί που είναι δεμένο. Να παρατηρήσουμε επίσης ότι το ηλεκτρόνιο στο *p* τροχιακό, αντίθετα από ότι συμβαίνει στο *s*, έχει ελάχιστη πιθανότητα να βρεθεί κοντά στον πυρήνα.

Όπως γνωρίζουμε, σε κάθε τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού με $n \geq 2$, αντιστοιχούν τρία *p* τροχιακά, που έχουν ίδιο μέγεθος και σχήμα αλλά διαφορετικό προσανατολισμό. Το καθένα απ' αυτά τα τροχιακά, p_x, p_y και p_z, προσανατολίζεται στον αντίστοιχο άξονα, x, y και z, όπως

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΤΡΟΧΙΑΚΟΥ

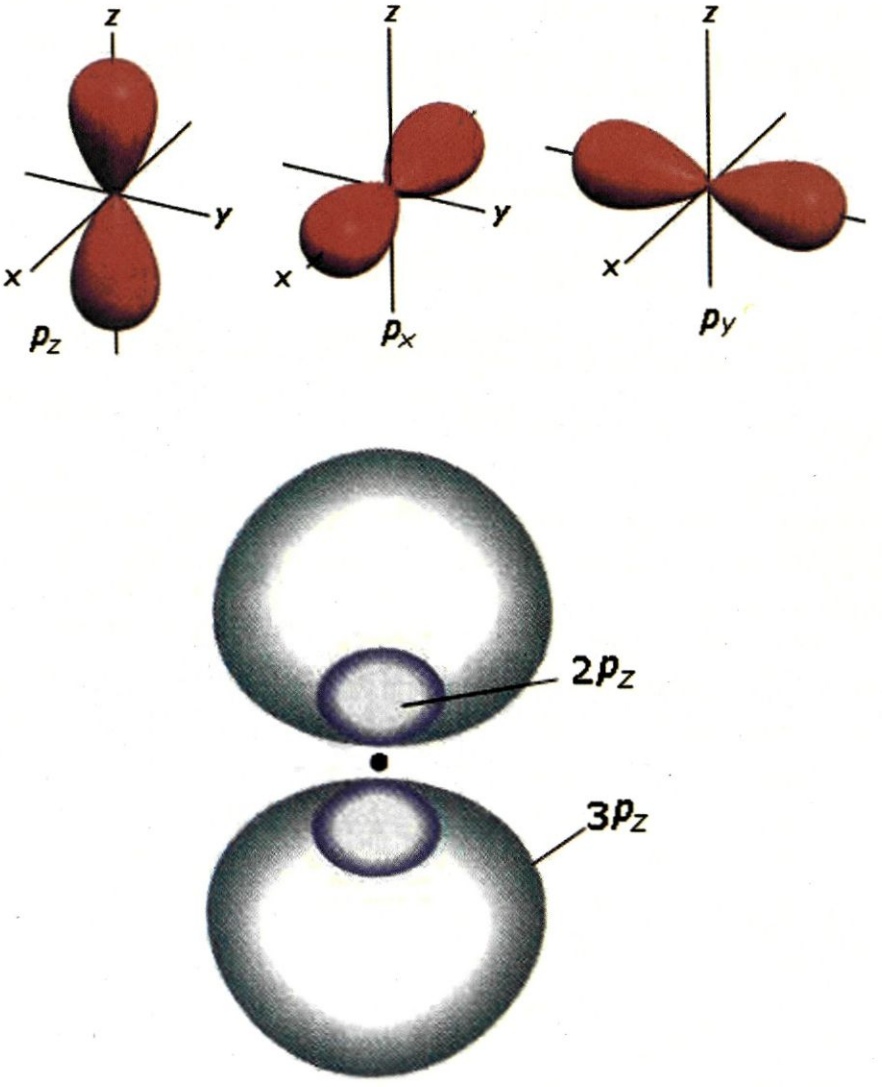
«Είναι εύκολο να απεικονίσουμε ένα ηλεκτρόνιο ως να εκτείνεται για να σχηματίσει ένα νέφος. Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε αυτό το νέφος σαν ένα είδος θολής φωτογραφίας του ταχέως κινουμένου ηλεκτρονίου. Το σχήμα του νέφους είναι το σχήμα του τροχιακού. Το νέφος δεν είναι ομοιόμορφο, αλλά είναι πυκνότερο σ΄ εκείνες τις περιοχές που η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο είναι μεγαλύτερη, δηλαδή σ' εκείνες τις περιοχές που το μέσο αρνητικό φορτίο ή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι μεγαλύτερη.»
(Morrison και Boyd «Οργανική Χημεία τόμος 1»)



Απεικόνιση *s* τροχιακών (συναρτήσεων ψ_s^2) με οριακές καμπύλες και σχετικά μεγέθη των 1*s*, 2*s* 3*s* τροχιακών.

φαίνεται στο σχήμα 1.4. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των *s*, το μέγεθος του *p* τροχιακού καθορίζεται από την τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός *n* στον οποίο ανήκει το τροχιακό *p*, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του τροχιακού.

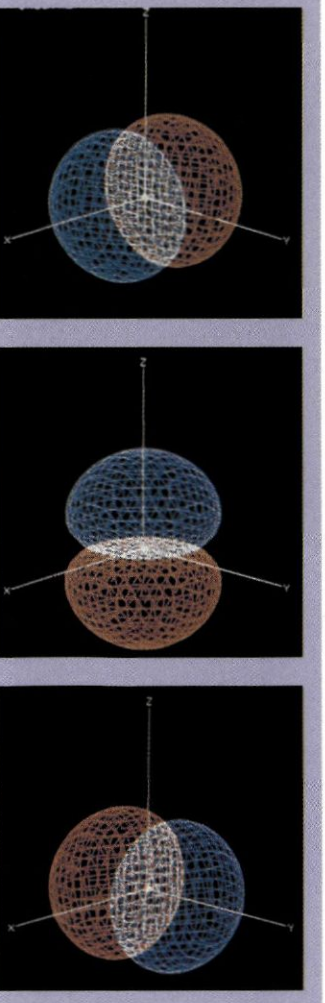
Τέλος, τα *d* τροχιακά ($l = 2$) είναι πέντε (m_l: -2, -1, 0, +1, +2) με σχετικά πολύπλοκη απεικόνιση, που ξεφεύγει από τα όρια διδασκαλίας του παρόντος βιβλίου. Το ίδιο ισχύει και για τα *f* τροχιακά ($l = 3$) που είναι συνολικά 7 (m_l: -3, -2, -2, 0, +1, +2, +3).



ΣΧΗΜΑ 1.4 α. Σχηματική παρουσίαση των τριών *p* τροχιακών, p_x, p_y και p_z (συναρτήσεων ψ_p^2) β. Σχετικά μεγέθη των τροχιακών $2p_z$ και $3p_z$..
Τα τροχιακά *p* έχουν σχήμα παρόμοιο με τα «βαράκια» της γυμναστικής.

ΕΧΟΥΝ ΠΕΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΤΡΟΧΙΑΚΟΥ

Μπορούμε να σκεφτούμε ένα τροχιακό σαν μια διαρκή κίνηση ενός ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Μια τέτοια φωτογραφία θα εμφάνιζε το τροχιακό σαν ένα σύννεφο από στίγματα, το οποίο θα έδειχνε την περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα όπου βρίσκεται το ηλεκτρόνιο. Αυτό το νέφος ηλεκτρονίων δεν έχει σαφώς καθορισμένα όρια, αλλά για πρακτικούς λόγους μπορούμε να θέσουμε τέτοια όρια, λέγοντας ότι το τροχιακό αντιπροσωπεύει το χώρο όπου το ηλεκτρόνιο βρίσκεται το περισσότερο χρόνο (90-95%).
(J. McMurry «Οργανική Χημεία τόμος 1»)



Άλλος τρόπος απεικόνισης των *p* τροχιακών (συναρτήσεων ψ_p^2).

1.2 Αρχές δόμησης πολυηλεκτρονικών ατόμων

Στο άτομο του υδρογόνου, το μοναδικό ηλεκτρόνιο τοποθετείται στο τροχιακό 1*s*. Στην περίπτωση αυτή λέμε πως το άτομο βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση. Η τοποθέτηση του σε οποιαδήποτε άλλο τροχιακό είναι δυνατή μετά από διέγερση του ατόμου. Στα πολυηλεκτρονικά άτομα προφανώς τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα. Η συμπλήρωση των τροχιακών με ηλεκτρόνια, η λεγόμενη ηλεκτρονιακή δόμηση, ακολουθεί ορισμένους κανόνες (αρχές) τους οποίους αναπτύσσουμε παρακάτω. Τέλος, να υπογραμμίσουμε ότι ηλεκτρονιακή δόμηση έχει θεμελιώδη σημασία, γιατί με βάση αυτή διαμορφώνεται η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων και κατ' επέκταση η χημική συμπεριφορά τους.

W. Pauli (1900-1958). Αμερικάνος φυσικός Αυστριακής καταγωγής. Σε μαθητική ηλικία δημοσίευσε μια κριτική ανάλυση των εργασιών του Einstein. Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής για την διατύπωση της φερώνυμης απαγορευτικής αρχής.

Απαγορευτική αρχή του Pauli

➢ *Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών* (n, l, m_l, m_s). Συνεπώς, *δεν μπορεί ένα τροχιακό να χωρέσει πάνω από δύο ηλεκτρόνια*

Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια υποστιβάδα και μια στιβάδα, όπως φαίνεται στον πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Πλήρωση στιβάδων, υποστιβάδων, τροχιακών με ηλεκτρόνια

n	l	m_l	m_s	
1	0	0	+1/2, -1/2	Η στιβάδα K (n =1), έχει μία υποστιβάδα s (l = 0), στην οποία αντιστοιχεί ένα τροχιακό s, στο οποίο μπορούμε να έχουμε το πολύ δύο ηλεκτρόνια με κβαντικούς αριθμούς: (1, 0, 0, +1/2) (1, 0, 0, -1/2)
2	0	0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα L (n = 2), έχει δύο υποστιβάδες (l = 0, 1) τις s και p αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, ενώ στην p τρία τροχιακά με 3 · 2 = 6 το πολύ ηλεκτρόνια.
	1	-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	
3	0	0	+1/2 -1/2	Η στιβάδα M (n = 3), έχει τρεις υποστιβάδες (l = 0, 1, 2) τις s, p και d αντίστοιχα. Στην s αντιστοιχεί ένα τροχιακό με δύο το πολύ ηλεκτρόνια, στην p τρία τροχιακά με 3 · 2 = 6 ηλεκτρόνια (το μέγιστο) και στην d πέντε τροχιακά με 5 · 2 = 10 ηλεκτρόνια (το μέγιστο).
	1	-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	
	2	-2	+1/2, -1/2	
		-1	+1/2, -1/2	
		0	+1/2, -1/2	
		+1	+1/2, -1/2	
		+2	+1/2, -1/2	

Με τον ίδια λογική προκύπτει ότι η στιβάδα N ($n = 4$), έχει 4 υποστιβάδες ($l = 0, 1, 2, 3$) τις s, p, d, f, αντίστοιχα και η τέταρτη υποστιβάδα (f) έχει 7 τροχιακά ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$) με μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων $2 \cdot 7 = 14$.

Στο πίνακα 1.2 φαίνεται ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που έχει μια στιβάδα και μια υποστιβάδα. Να παρατηρήσουμε ότι δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες $5g$ ή $6f$ κλπ σε μη διεγερμένα άτομα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων ανά στιβάδα και υποστιβάδα

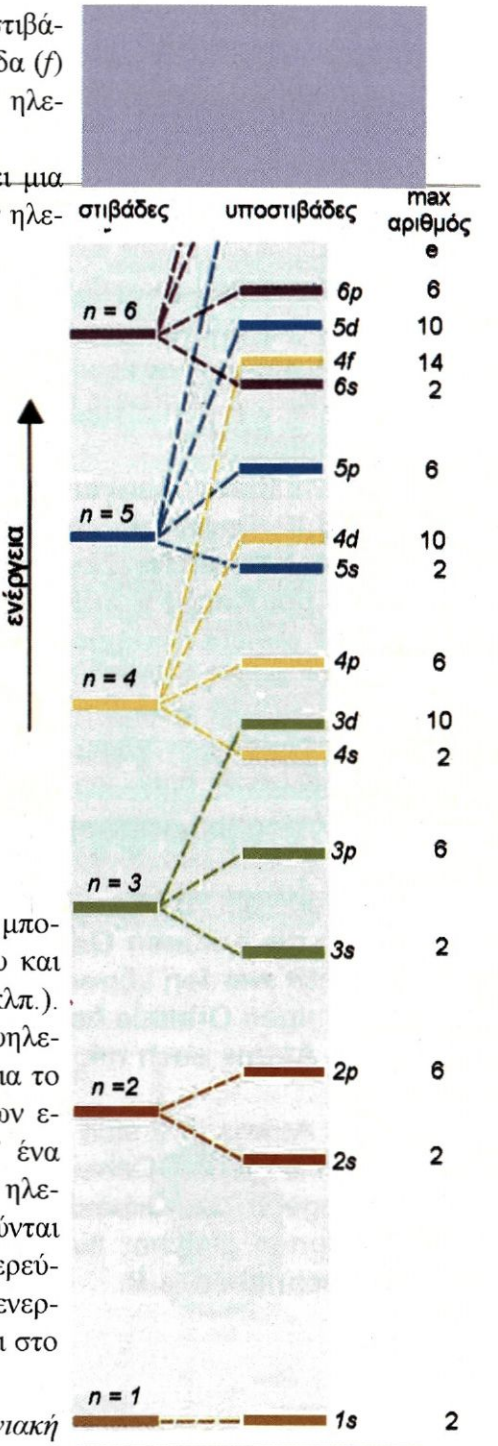
$1\,s^2$
$2\,s^2p^6$
$3\,s^2p^6d^{10}$
$4\,s^2p^6d^{10}f^{14}$
$5\,s^2p^6d^{10}f^{14}$
$6\,s^2p^6d^{10}$
$7\,s^2$

Αρχή ελάχιστης ενέργειας

Κατ' αρχάς θα πρέπει να θυμίσουμε ότι οι εξισώσεις Schrödinger μπορούν να επιλυθούν ακριβώς μόνο στην περίπτωση του υδρογόνου και των υδρογονοειδών (ιόντων με ένα μόνο ηλεκτρόνιο π.χ. He^+, Li^{2+} κλπ.). Παρόλα αυτά έχει αποδειχτεί ότι η μορφή των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα δε διαφέρει αισθητά απ' αυτήν που περιγράφηκε για το άτομο του υδρογόνου. Αντίθετα, υπάρχει διαφορά στη διαδοχή των ενεργειακών σταθμών του ηλεκτρονίου. Για να γίνουμε σαφείς, σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο, πλην των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό), ασκούνται απώσεις ηλεκτρονίου - ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από το δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό). Για το λόγο αυτό διαφοροποιούνται οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

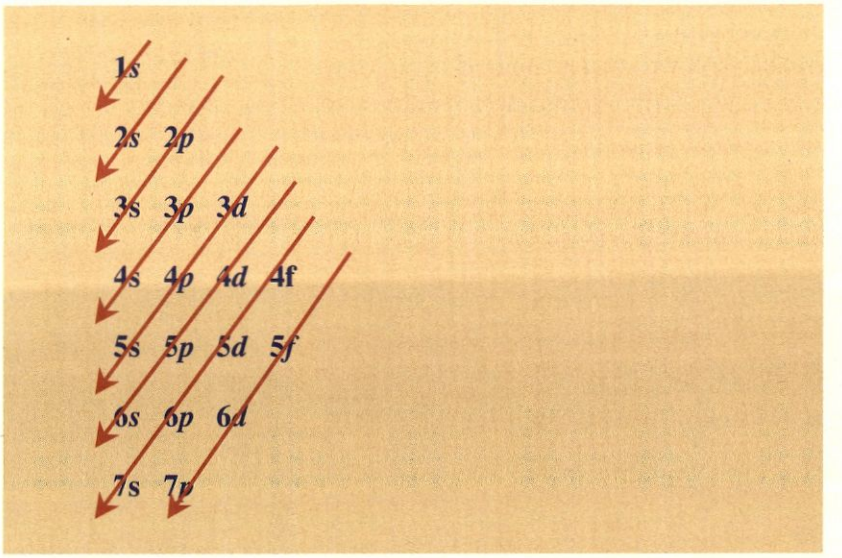
➢ *Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγίστη σταθερότητα στη θεμελιώδη κατάσταση.*

Επειδή δύσκολα μπορεί να θυμηθεί κανείς το διάγραμμα διαδοχής των ενεργειακών σταθμών, που παρατίθεται παραπλεύρως, δίνεται ένα μνημονικό διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό, η συμπλήρωση των τροχιακών ακολουθεί μια - μια, με τη σειρά τις διαγώνιες, με τη φορά που δείχνουν τα βέλη. Κατ' αυτό τον τρόπο δομείται ηλεκτρονιακά το άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση.



ΣΧΗΜΑ : Ενεργειακές στάθμες των τροχιακών στα πολυηλεκτρονικά άτομα. Να παρατηρήσουμε, ότι στο υδρογόνο και τα υδρογονοειδή οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων, που ανήκουν στην ίδια στιβάδα, ταυτίζονται.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 Μνημονικός κανόνας για τη διαδοχική συμπλήρωση των ατομικών τροχιακών με ηλεκτρόνια στα πολυηλεκτρονικά άτομα.



Ας δούμε για παράδειγμα, πως κατανέμονται τα 26 ηλεκτρόνια στο άτομο του σιδήρου, στη θεμελιώδη του κατάσταση. Πρώτα τοποθετούνται δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 1s, και γράφουμε $1s^2$, μετά τοποθετούμε δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2s ($1s^2\ 2s^2$), ακολουθούν έξι ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 2p ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$), δύο ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα 3s ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$), έξι στην υποστιβάδα 3p ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$) και δύο στην 4s ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$). Τα τελευταία έξι ηλεκτρόνια πάνε στην υποστιβάδα 3d, η οποία χωράει συνολικά δέκα ηλεκτρόνια. Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του σιδήρου είναι:

$$_{26}Fe : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$$

Να παρατηρήσουμε στην παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή ότι γράφουμε πρώτα την $3d$ και μετά την $4s$, παρόλο που η υποστιβάδα $4s$ συμπληρώθηκε πρώτη, σύμφωνα με την αρχή ελάχιστης ενέργειας. Αυτό συμβαίνει επειδή μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα $3d$ αυτή αποκτά λιγότερη ενέργεια από την $4s$. Ανάλογα ισχύει και για τις $4d$ και $5s$. Για τον ίδιο λόγο κατά τον ιοντισμό του Fe σε Fe^{2+} αποβάλλονται τα 4s και όχι τα 3d ηλεκτρόνια. Δηλαδή, η ηλεκτρονιακή δομή του ιόντος Fe^{2+} είναι:

$$Fe^{2+} : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6$$

Αν γράψουμε τα ηλεκτρόνια σε στιβάδες και όχι σε υποστιβάδες έχουμε:

$$Fe : K^2\ L^8\ M^{14}\ N^2 \quad \text{και} \quad Fe^{2+} : K^2\ L^8\ M^{14}$$

Τέλος, να σημειώσουμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η κατανομή των ηλεκτρονίων δεν είναι αυτή που προβλέπεται, με βάση τις αρχές δόμησης. Π.χ. η ηλεκτρονιακή δομή του $_{24}Cr$ είναι (2-8-13-1) και όχι (2-8-12-2). Οι περιπτώσεις όμως αυτές ξεφεύγουν από τα όρια μελέτης μας.

Σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας ισχύει:

1. Ανάμεσα σε δύο υποστιβάδες, τη χαμηλότερη ενέργεια έχει εκείνη που έχει το μικρότερο άθροισμα των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών ($n+l$)
2. Στην περίπτωση που το άθροισμα ($n+l$) είναι το ίδιο για δύο υποστιβάδες, τότε μικρότερη ενέργεια έχει η υποστιβάδα με το μικρότερο n.

• Να παρατηρήσουμε ότι μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα $3d$ αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την $4s$. Ανάλογα ισχύει και για τις $4d$ και $5s$.

Κανόνας του Hund

Παρόλο που έχουμε ήδη δώσει παραδείγματα ηλεκτρονιακής δόμησης, εντούτοις παραμένουν αδιευκρίνιστα ορισμένα σημεία Στο παράδειγμα του Fe, δεν ξέρουμε πως ακριβώς κατανέμονται τα 6 ηλεκτρόνια στα 3*d* τροχιακά. Γνωρίζουμε ότι η συνολική χωρητικότητα των 3*d* είναι 10 ηλεκτρόνια, αλλά δεν γνωρίζουμε αν μένει ή όχι κάποιο d τροχιακό κενό. Την απάντηση σ' αυτού του είδους τα ερωτήματα δίνει ο ***κανόνας του Hund*** από τον οποίο προκύπτει:

➢ *«Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin».*

Για παράδειγμα στο άτομο του αζώτου $_7N$ η κατανομή σε υποστιβάδες είναι:

$$_7N: 1s^2\, 2s^2\, 2p^3$$

ή αναλυτικότερα, αν θέλουμε να δείξουμε την κατανομή των ηλεκτρονίων στα τροχιακά:

	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$_7N$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑

Ομοίως, η κατανομή των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες στο άτομο του οξυγόνου είναι,

$$_8O : 1s^2\, 2s^2\, 2p^4$$

ή αναλυτικότερα σε τροχιακά:

	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$_8O$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

Εφαρμογή

Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων $_6C$, $_9F$, $_{10}Ne$, $_{15}P$.

Η αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) περιλαμβάνει :

1. την αρχή ελάχιστης ενέργειας,
2. την απαγορευτική αρχή του Pauli και
3. τον κανόνα του Hund.

1.3 Δομή περιοδικού πίνακα (τομείς *s, p, d, f*) - στοιχεία μετάπτωσης

Δομή του περιοδικού πίνακα σε σχέση με την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων

Είναι γνωστό από την Α΄ Λυκείου ότι η δομή του σύγχρονου περιοδικού πίνακα στηρίζεται στο νόμο περιοδικότητας του Moseley ***«η χημική συμπεριφορά των στοιχείων είναι περιοδική συνάρτηση του ατομικού τους αριθμού»*** Εύκολα μπορεί κανείς να συσχετίσει την περιοδική κατάταξη των στοιχείων με την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους.

Ως παράδειγμα αναφέρουμε την ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου του αζώτου $_7N : 1s^2\, 2s^2\, 2p^3$

Το άζωτο ανήκει στη 2η περίοδο (οριζόντια στήλη) επειδή έχει τα ηλεκτρόνια του δομημένα σε δύο στιβάδες. Επίσης ανήκει στη VA ομάδα επειδή έχει 5 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι,

- *ο αριθμός των στιβάδων που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου ενός στοιχείου καθορίζει τον αριθμό της περιόδου στην οποία ανήκει το στοιχείο.*
- *ο αριθμός των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) καθορίζει τον αριθμό της ομάδας που ανήκει το στοιχείο.*

Ωστόσο, το τελευταίο ισχύει μόνο για τα στοιχεία που ανήκουν στις Α ομάδες (πρωτεύουσες ομάδες) του περιοδικού πίνακα.

• Η ηλεκτρονιακή δομή αποτελεί τη βάση του περιοδικού πίνακα, καθώς η περιοδικότητα των ιδιοτήτων των στοιχείων αντανακλά την περιοδικότητα που χαρακτηρίζει την ηλεκτρονιακή δόμηση. Τώρα, δηλαδή, που γνωρίζουμε πως δομείται ηλεκτρονιακά ένα άτομο εύκολα μπορούμε δομήσουμε (να φτιάξουμε από μόνοι μας) τον περιοδικό πίνακα.

Τομείς του περιοδικού πίνακα

Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή και συγκεκριμένα τον τύπο της υποστιβάδας στην οποία ανήκει το τελευταίο ηλεκτρόνιο (με τη μεγαλύτερη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης) ο περιοδικός πίνακας μπορεί να διαιρεθεί σε τέσσερις τομείς *s, p, d, f*, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5.

Για παράδειγμα το άζωτο, που έχει την ηλεκτρονιακή δομή $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$, ανήκει στον τομέα *p*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (αυτό με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι στην υποστιβάδα *p*.

Ανάλογα, ο $_{26}Fe : 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$ ανήκει στον τομέα *d*, επειδή το τελευταίο του ηλεκτρόνιο (με βάση τη σειρά δόμησης aufbau), είναι στην υποστιβάδα *d*. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι,

- *Τομέας περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα άτομα έχουν τα τελευταία τους ηλεκτρόνια (με τη μεγίστη ενέργεια, σύμφωνα με την αρχή ηλεκτρονιακής δόμησης aufbau) στον ίδιο τύπο υποστιβάδας π.χ. s, p, d ή f.*

Η διαίρεση αυτή του περιοδικού πίνακα σε τομείς δείχνει καθαρά τη σχέση που υπάρχει μεταξύ της ηλεκτρονιακής δομής του ατόμου ενός στοιχείου και της θέσης αυτού στον περιοδικό πίνακα.

Τομέας *s*: Ο τομέας *s* περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες (κατακόρυφες στήλες) του περιοδικού πίνακα Δηλαδή, την ομάδα των αλκαλίων (Na, K κλπ.) και την ομάδα των αλκαλικών γαιών (Ca, Mg κλπ.). Επιπλέον στον τομέα αυτό ανήκει το υδρογόνο. Η υποστιβάδα s έχει το πολύ δύο ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας s έχει δύο ομάδες. Οι ομάδες αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς :	s^1	s^2
με την κλασική αρίθμηση :	IA	IIA
με τη νέα αρίθμηση ομάδων :	1	2

Τομέας *p*: Η υποστιβάδα *p* περιέχει το πολύ έξι ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας *p* περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες στοιχείων. Οι ομάδες αυτές είναι η ομάδα του βορίου, του άνθρακα, του αζώτου, του θείου, των αλογόνων και των ευγενών αερίων και μπορούν να ονομαστούν:

με βάση τους τομείς:	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	
με την κλασική αρίθμηση:	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	ή 0
με τη νέα αρίθμηση:	13	14	15	16	17	18	

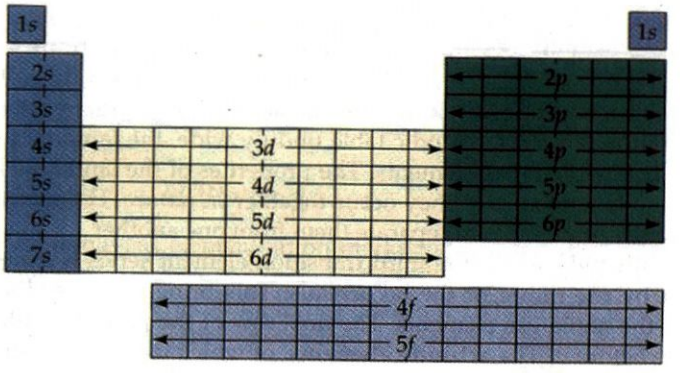
Έτσι, το $_7N$:$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ μπορούμε να πούμε ότι ανήκει στο τομέα *p* και στην ομάδα p^3, ή VA ή 15.

Τομέας *d*: Ο τομέας *d* περιλαμβάνει στοιχεία των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο, κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των ατόμων τους, τοποθετείται σε υποστιβάδα *d*. Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει τα ***στοιχεία μετάπτωσης***. Η υποστιβάδα *d* χωράει 10 ηλεκτρόνια γι' αυτό και ο τομέας *d* έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες ομάδες). Αυτές ονομάζονται:

με βάση τους τομείς :	d^1	d^2	d^3 …	d^{10}
με την κλασική αρίθμηση:	IIIB,	IVB	VB …	IIB
με τη νέα αρίθμηση:	3	4	5 …	12

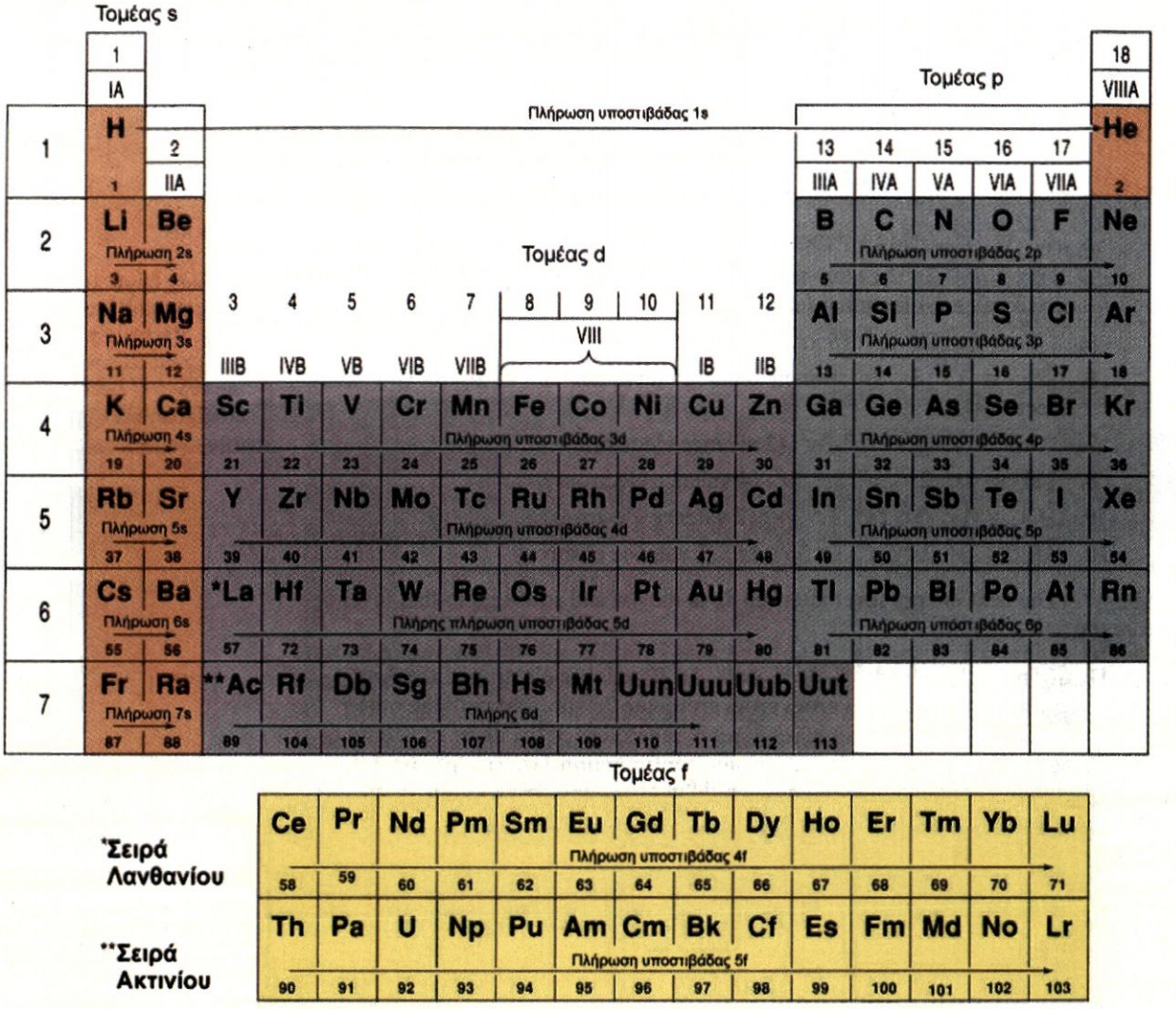
Δηλαδή, το άτομο του σιδήρου ανήκει στον τομέα *d*, επειδή με βάση την ηλεκτρονιακή δομή ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$) το τελευταίο του ηλεκτρόνιο βρίσκεται στην υποστιβάδα *d*. Επίσης μπορούμε να πούμε, ότι ο σίδηρος ανήκει στην ομάδα d^6 ή με βάση τον παλαιό τρόπο αρίθμησης των ομάδων στις τριάδες (VIIIB) ή με το νέο τρόπο αρίθμησης στην 8.

Τομέας *f*: Ο τομέας *f* περιλαμβάνει στοιχεία, των οποίων το τελευταίο ηλεκτρόνιο ανήκει σε υποστιβάδα *f*. Επειδή η υποστιβάδα *f* χωράει 14 ηλεκτρόνια, ο τομέας *f* περιλαμβάνει 14 ομάδες. Στον τομέα αυτό ανήκουν οι λανθανίδες, οι οποίες ανήκουν στην 6η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 58 -71 και οι ακτινίδες, οι οποίες ανήκουν στην 7η περίοδο και περιλαμβάνουν στοιχεία με ατομικούς αριθμούς 90 -103.



ΣΧΗΜΑ 1.5 Διαίρεση περιοδικού πίνακα σε τομείς.

• Οι τομείς *s* και *p* συγκροτούν τις κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα, ενώ οι τομείς *d* και *f* τις δευτερεύουσες ομάδες του περιοδικού πίνακα.



ΣΧΗΜΑ 1.6 Συσχέτιση της ηλεκτρονιακής δόμησης και της θέσης των στοιχείων στο περιοδικό πίνακα. Στον τομέα *s* γίνεται πλήρωση της υποστιβάδας *s*, στον τομέα *p* πλήρωση μιας υποστιβάδας *p* κ.ο.κ.

Περιοδική τάση των στοιχείων

Κατά μήκος μιας περιόδου, ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων και των ενώσεων τους μεταβάλλονται προοδευτικά. Όταν αλλάζουμε περίοδο, τα στοιχεία ή οι ενώσεις τους, που αντιστοιχούν στην ίδια ομάδα έχουν παραπλήσιες ιδιότητες. Αυτή η περιοδικότητα στις φυσικές και χημικές ιδιότητες παρουσιάζεται στους πίνακες που ακολουθούν, με αναφορά τα χλωρίδια και τα οξείδια των στοιχείων της $2^{ης}$ και $3^{ης}$ περιόδου (τους οποίους όμως δε χρειάζεται να απομνημονεύσεις).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των χλωριδίων των στοιχείων της 2ης περιόδου (Li- Ne) και 3ης περιόδου (Na-Ar).

2η περίοδος	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
μοριακός τύπος	LiCl	$BeCl_2$	BCl_3	CCl_4	NCl_3	Cl_2O	FCl	-
φυσική κατάσταση (20 ºC)	στερεό	στερεό	αέριο	υγρό	υγρό	αέριο	αέριο	-
σημείο βρασμού / º C	1350	487	12	77	71	2	-101	-
3η περίοδος	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
μοριακός τύπος	NaCl	$MgCl_2$	Al_2Cl_6	$SiCl_4$	PCl_3 , PCl_5	SCl_2, S_2Cl_2	Cl_2	-
φυσική κατάσταση (20 ºC)	στερεό	στερεό	στερεό	υγρό	υγρό, στερεό	υγρό, υγρό	αέριο	-
σημείο βρασμού / º C	1465	1418	423	57	74, 164	59, 138	-35	-

ΠΙΝΑΚΑΣ1.5 Χαρακτηριστικές ιδιότητες των οξειδίων των στοιχείων της 2ης περιόδου (Li- Ne) και 3ης περιόδου (Na-Ar).

2η περίοδος	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
μοριακός τύπος	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2, CO	N_2O, NO…	O_2	OF_2	-
χημικός χαρακτήρας	βάση	επαμφ.	όξινος	όξινος	όξινος	-	όξινος	-
φυσική κατάσταση (20 ºC)	στερεό	στερεό	στερεό	αέριο	αέριο	αέριο	αέριο	-
3ηπερίοδος	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
μοριακός τύπος	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10} , P_4O_6	SO_2, SO_3	Cl_2O	-
χημικός χαρακτήρας	βασικός	βασικός	επαμφ.	όξινος	όξινος	όξινος	όξινος	-
φυσική κατάσταση (20 ºC)	στερεό	στερεό	στερεό	στερεό	στερεό	αέριο (υγρό)	αέριο	-

Στοιχεία μετάπτωσης

Στην προηγούμενη ενότητα παρατηρήσαμε την περιοδική μεταβολή στην οποία υπόκεινται ορισμένες ιδιότητες των στοιχείων της $2^{ης}$ και $3^{ης}$ περιόδου. Οι δύο αυτοί περίοδοι περιέχουν αποκλειστικά και μόνο στοιχεία του *s* και *p* τομέα. Στην $4^{η}$, όμως, περίοδο εκτός από τα στοιχεία του τομέα *s* και *p* υπάρχουν και τα στοιχεία του *d* τομέα. Αν επικεντρωθούμε στις ιδιότητες των στοιχείων του τομέα *d*, παρατηρούμε ότι δεν παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές μεταξύ των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά τη ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστιβάδα, δηλαδή στην 3*d*, ενώ η $4^{η}$ στιβάδα σε όλα σχεδόν αυτά τα στοιχεία παραμένει με 2 ηλεκτρόνια. Τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης. Δηλαδή,

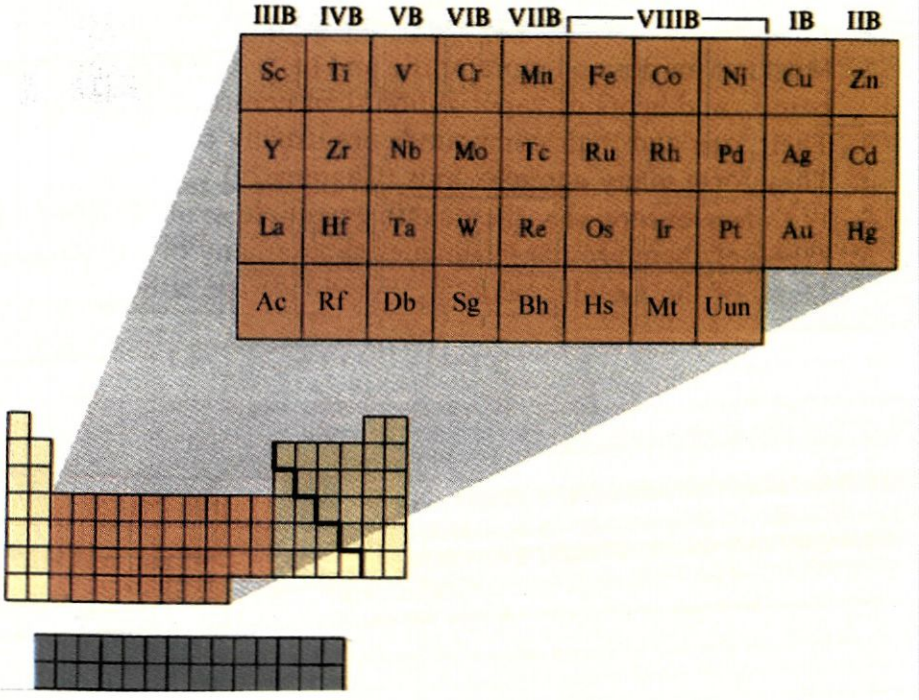
➢ *Στοιχεία μετάπτωσης είναι τα στοιχεία που καταλαμβάνουν τον τομέα d του περιοδικού πίνακα.*

Τα στοιχεία μετάπτωσης, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, βρίσκονται σε τρεις περιόδους και έτσι δημιουργούνται αντίστοιχα, οι τρεις σειρές των στοιχείων μετάπτωσης.

$1^{η}$ σειρά: στοιχεία $4^{ης}$ περιόδου
$2^{η}$ σειρά: στοιχεία $5^{ης}$ περιόδου
$3^{η}$ σειρά: στοιχεία $6^{ης}$ περιόδου

Στα στοιχεία της $1^{ης}$ σειράς ($4^{ης}$ περιόδου) γίνεται πλήρωση της 3*d* υποστιβάδας (η υποστιβάδα 4*s* είναι ήδη συμπληρωμένη γιατί έχει μικρότερη ενέργεια). Αναλογικά, στη $2^{η}$ σειρά πληρώνεται η 4*d* υποστιβάδα, ενώ η 5s είναι συμπληρωμένη. Επίσης στη $3^{η}$ σειρά πληρώνεται η 5*d* υποστιβάδα, ενώ η 6*s* είναι συμπληρωμένη

• Παλιότερα ονόμαζαν στοιχεία μετάπτωσης όλα τα στοιχεία του τομέα *d* και του τομέα *f*. Σήμερα έχει καθιερωθεί να ονομάζουμε στοιχεία μετάπτωσης αποκλειστικά τα στοιχεία του τομέα *d*.Τα στοιχεία του τομέα *f* της $6^{ης}$ περιόδου ονομάζονται λανθανίδες από το όνομα του πρώτου από αυτά που είναι το λανθάνιο ($_{57}La$) και τα στοιχεία του τομέα *f* της $7^{ης}$ περιόδου ονομάζονται ακτινίδες από το όνομα του πρώτου από αυτά που είναι το ακτίνιο ($_{89}Ac$).



ΣΧΗΜΑ 1.7 Τα στοιχεία μετάπτωσης βρίσκονται ανάμεσα στους τομείς *s* και *p* γι' αυτό και οι ιδιότητες τους βρίσκονται μεταξύ των ιδιοτήτων των δύο αυτών τομέων.

Τα στοιχεία μετάπτωσης, αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες, που συνοψίζονται παρακάτω:

- -έχουν μεταλλικό χαρακτήρα
- -έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης
- -είναι παραμαγνητικά
- -σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα
- -σχηματίζουν έγχρωμες ενώσεις
- -έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις

• Παραμαγνητικές ουσίες είναι αυτές που έλκονται από το μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα ή ιόντα αυτών των ουσιών περιέχουν ένα ή περισσότερα μονήρη (μοναχικά) ηλεκτρόνια.

Οι ηλεκτρονιακές δομές και οι αριθμοί οξείδωσης των στοιχείων της 1ης σειράς παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΠΙΝΑΚΑΣ1.6 Ηλεκτρονιακή δομή της 1ης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

$_{21}Sc$	$1s^2\,2s^2\,2p^6 3s^2\,3p^6$	$3d^1$	$4s^2$
$_{22}Ti$	[Ar]	$3d^2$	$4s^2$
$_{23}V$	[Ar]	$3d^3$	$4s^2$
$_{24}Cr$	[Ar]	$3d^5$	$4s^1$
$_{25}Mn$	[Ar]	$3d^5$	$4s^2$
$_{26}Fe$	[Ar]	$3d^6$	$4s^2$
$_{27}Co$	[Ar]	$3d^7$	$4s^2$
$_{28}Ni$	[Ar]	$3d^8$	$4s^2$
$_{29}Cu$	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^1$
$_{30}Zn$	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$

• Να παρατηρήσετε ότι, η ηλεκτρονιακή δομή του Cr και Cu παρουσιάζει μια ιδιομορφία. Δηλαδή, η υποστιβάδα 4*s* χάνει ένα ηλεκτρόνιο και μένει με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Αυτό συμβαίνει όταν η υποστιβάδα 3*d* είναι ημισυμπληρωμένη (με 5 ηλεκτρόνια) ή συμπληρωμένη (με 10 ηλεκτρόνια), καθώς η εικόνα αυτή παρουσιάζει τη μεγίστη σταθερότητα.

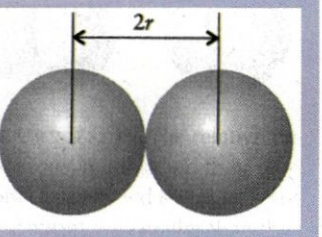
ΠΙΝΑΚΑΣ1.7 Αριθμοί οξείδωσης της 1ης σειράς των στοιχείων μετάπτωσης.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								+1	
		+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3		
	+4	+4		+4					
		+5							
			+6	+6					
				+7					

• Πολλοί θεωρούν ότι το Sc και ο Zn καταχρηστικά ονομάζονται στοιχεία μετάπτωσης, γιατί έχουν ένα μόνο αριθμό οξείδωσης και δε σχηματίζουν άλατα με χαρακτηριστικά χρώματα.

1.4 Μεταβολή ορισμένων περιοδικών ιδιοτήτων

Από τη προηγούμενη ενότητα φάνηκε καθαρά ότι, η περιοδικότητα στην ηλεκτρονιακή δομή αντανακλάται σε πολλές από τις ιδιότητες των στοιχείων. Η ηλεκτρονιακή δομή και κυρίως τα ηλεκτρόνια σθένους (τελευταία ηλεκτρόνια) προσδίδουν στο άτομο τη χημική του συμπεριφορά. Θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ατόμου είναι η ατομική ακτίνα, η ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια, τα οποία καθορίζουν τη φυσική και χημική συμπεριφορά του ατόμου. Γι' αυτό τα θεμελιώδη αυτά μεγέθη θα εξεταστούν χωριστά και θα συσχετιστούν με την ηλεκτρονιακή δομή και κατ' επέκταση με τη θέση του ατόμου στον περιοδικό πίνακα.



Η ατομική ακτίνα ορίζεται ως το μισό της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ατόμων, όπως αυτά διατάσσονται στο κρυσταλλικό πλέγμα στοιχείου.

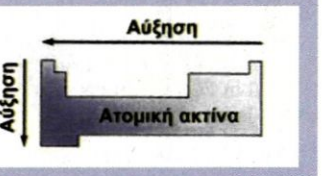
Ατομική ακτίνα - ενέργεια ιοντισμού - ηλεκτρονιοσυγγένεια

Ατομική ακτίνα

Στο σχήμα 1.8 φαίνονται διαγραμματικά οι ατομικές ακτίνες των 54 πρώτων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Το ύψος κάθε στήλης είναι ανάλογο της ατομικής ακτίνας. Παρατηρούμε ότι,

- *Κατά μήκος μιας περιόδου η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.*

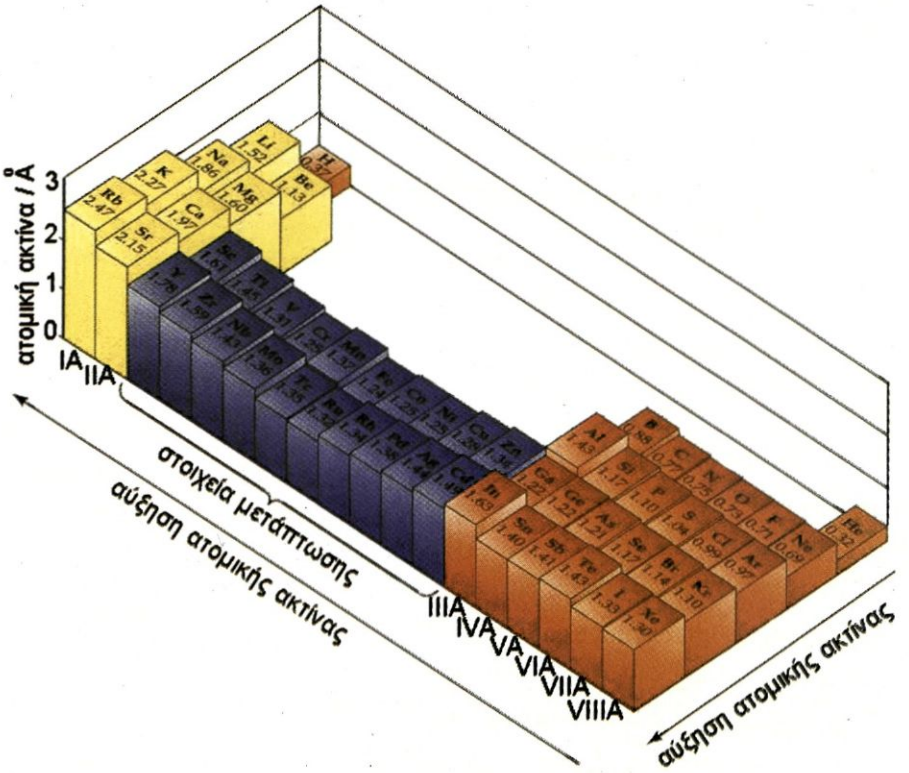
Αυτό συμβαίνει γιατί όσο πηγαίνουμε προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα, αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και κατά συνέπεια αυξάνεται το *δραστικό πυρηνικό φορτίο του ατόμου* (κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων). Έτσι, λόγω μεγαλύτερης έλξης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα, η ατομική ακτίνα μειώνεται.



Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η ατομική ακτίνα των στοιχείων μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ατομική ακτίνα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω.

- *Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται καθώς προχωρούμε από πάνω προς τα κάτω.*

Αυτό συμβαίνει γιατί καθώς διασχίζουμε προς τα κάτω τον περιοδικό πίνακα (προστίθενται στιβάδες στο άτομο), μεγαλώνει η απόσταση των ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας - πυρήνα, οπότε η έλξη των ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας - πυρήνα μειώνεται και συνεπώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται. Στα στοιχεία μεταπτώσεως, η αύξηση του ατομικού αριθμού συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της ατομικής ακτίνας. Αυτό συμβαίνει γιατί τα επιπλέον ηλεκτρόνια που προστίθενται, καθώς προχωράμε προς τα δεξιά, συμπληρώνουν εσωτερικές στιβάδες *d*, που ελάχιστα επηρεάζουν την ατομική ακτίνα.



ΣΧΗΜΑ 1.8 Η ατομική ακτίνα μεταβάλλεται περιοδικά, σε συνάρτηση με τον ατομικό αριθμό του στοιχείου.

Ενέργεια ιοντισμού

➢ *Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ελεύθερο άτομο, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, ονομάζεται ενέργεια πρώτου ιοντισμού και συμβολίζεται $E_{i\,1}$.*

• Η ενέργεια ιοντισμού πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται *I*. Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_i.

Δηλαδή έχουμε, $\Sigma(g) \rightarrow \Sigma^{+}(g) + e^{-}$, με $E_{i\,1} = \Delta H > 0$

Η ενέργεια ιοντισμού εκφράζεται συνήθως σε kJ mol^{-1}

Είναι λογικό να περιμένει κανείς ότι η ενέργεια ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση, αφού για να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο χρειάζεται ενέργεια ικανή να «εξουδετερώσει» τις ελκτικές δυνάμεις του πυρήνα.

Αντίστοιχα, η ενέργεια δεύτερου ιονισμού, $E_{i\,2}$, ορίζεται:

$\Sigma^{+}(g) \rightarrow \Sigma^{2+}(g) + e^{-}$, με $E_{i\,2} = \Delta H' > 0$

Είναι αναμενόμενο πως η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού έχει μεγαλύτερη τιμή από την πρώτη, καθώς πιο εύκολα φεύγει το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο απ΄ ότι από το φορτισμένο ιόν. Δηλαδή, έχουμε:

$E_{i\,2} > E_{i\,1}$. Με ανάλογο τρόπο προκύπτει: $E_{i\,3} > E_{i\,2}$. κ.ο.κ.

Οι παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής της ενέργειας ιοντισμού είναι:

1. Η ατομική ακτίνα

Όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου (με το μεγαλύτερο κύριο

κβαντικό αριθμό) από τον πυρήνα. Αυτό έχει ως συνέπεια να ελαττώνεται η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού.

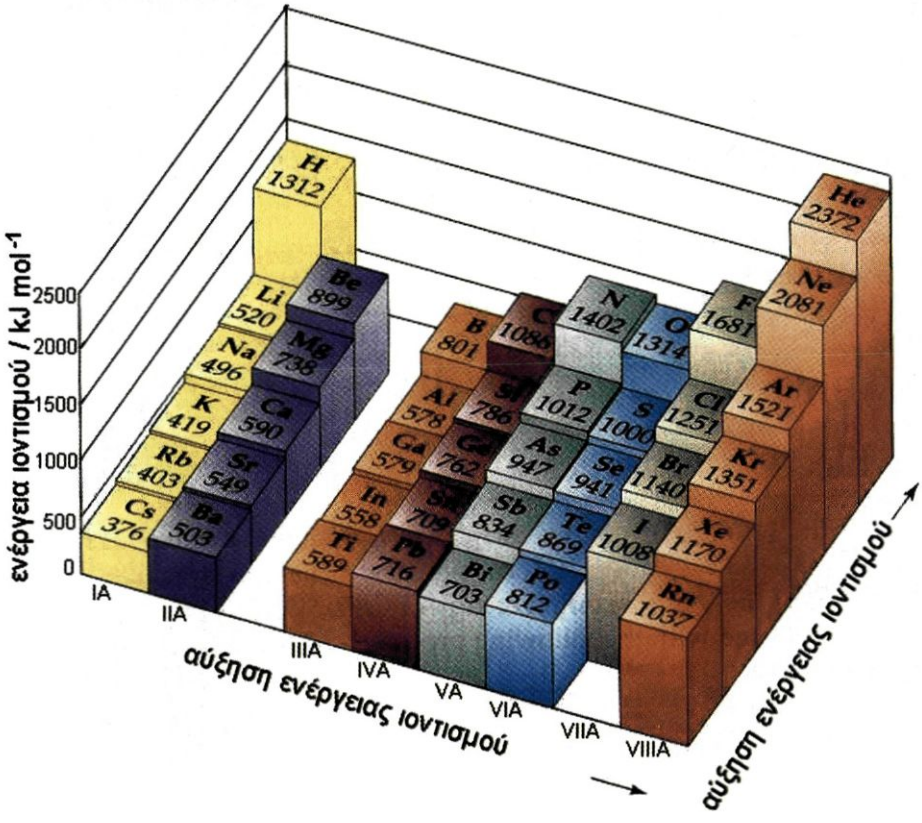
2. Το φορτίο του πυρήνα

Όσο μεγαλύτερος είναι ο ατομικός αριθμός (Z) του στοιχείου, τόσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του πυρήνα με συνέπεια η έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας να γίνεται ισχυρότερη, οπότε η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται.

3. Τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια

Την έλξη πυρήνα - τελευταίου ηλεκτρονίου επηρεάζουν σημαντικά τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια (μεταξύ πυρήνα και ηλεκτρονίων εξωτερικής στιβάδας), τα οποία απωθούν το τελευταίο ηλεκτρόνιο, με αποτέλεσμα η ενέργεια ιοντισμού να μειώνεται Το φορτίο του πυρήνα σε συνδυασμό με τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια καθορίζουν την τιμή του δραστικού πυρηνικού φορτίου.

Σχηματική παρουσίαση του τρόπου που η πρώτη ενέργεια ιοντισμού μεταβάλλεται στον περιοδικό πίνακα. Δηλαδή, η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω.



ΣΧΗΜΑ 1.9 Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού μεταβάλλεται περιοδικά, ακολουθώντας την περιοδική ηλεκτρονιακή δόμηση του ατόμου.

Γενικά τα ***μέταλλα*** έχουν σχετικά χαμηλές τιμές ενέργειας ιοντισμού με αποτέλεσμα εύκολα να αποβάλλουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτροθετικά ιόντα. Για το λόγο αυτό και τα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως ***ηλεκτροθετικά στοιχεία***. Η δε τάση που έχουν να αποβάλλουν ηλεκτρόνια ***ηλεκτροθετικότητα***. Η μεταβολή της πρώτης ενέργειας ιοντισμού των στοιχείων των κύριων ομάδων των πρώτων έξι περιόδων σε σχέση με τη θέση τους στον περιοδικό πίνακα δίνεται στο σχήμα 1.9.

➢ *Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού, όπως και η ηλεκτραρνητικότητα, αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα.*

Ηλεκτρονιοσυγγένεια

➢ *Ηλεκτρονιοσυγγένεια (E_{ea}) στοιχείου είναι η μεταβολή της ενέργειας που παρατηρείται κατά την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου από άτομο που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση. Όταν δηλαδή:* $\Sigma(g) + e^- \rightarrow \Sigma(g)^-, \Delta H < 0$

Η ηλεκτρονιοσυγγένεια εκφράζεται συνήθως σε $kJ\ mol^{-1}$.

Η πρόσληψη ηλεκτρονίου είναι συνήθως εξώθερμο φαινόμενο. Αυτό συμβαίνει επειδή το ηλεκτρόνιο διατάσσεται σε περιβάλλον, όπου αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις από τον πυρήνα. Αντίθετα προς τη λογική αυτή, είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων από τα ευγενή αέρια, που είναι ενδόθερμη αντίδραση. Να παρατηρήσουμε ότι η δεύτερη ηλεκτρονιοσυγγένεια, δηλαδή, αυτή που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\Sigma(g)^- + e^- \rightarrow \Sigma(g)^{2-} \quad \Delta H > 0$$

είναι ενδόθερμη, καθώς το ηλεκτρόνιο διατάσσεται αυτή τη φορά σε αρνητικά φορτισμένο περιβάλλον, όπου ασκούνται απωστικές δυνάμεις, κατά την πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Γενικά τα ***αμέταλλα*** έχουν σχετικά μεγάλη (κατά απόλυτη τιμή) ηλεκτρονιοσυγγένεια, δηλαδή, έχουν μεγάλη τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και να μετατρέπονται σε ηλεκτραρνητικά ιόντα. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως ***ηλεκτραρνητικά στοιχεία***. Η δε τάση που έχουν τα στοιχεία να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια ονομάζεται ***ηλεκτραρνητικότητα.***

Η μεταβολή της ηλεκτρονιοσυγγένειας ενός στοιχείου σε σχέση με τη θέση του στον περιοδικό πίνακα ακολουθεί την ίδια πορεία με αυτή της ενέργεια ιοντισμού, δηλαδή,

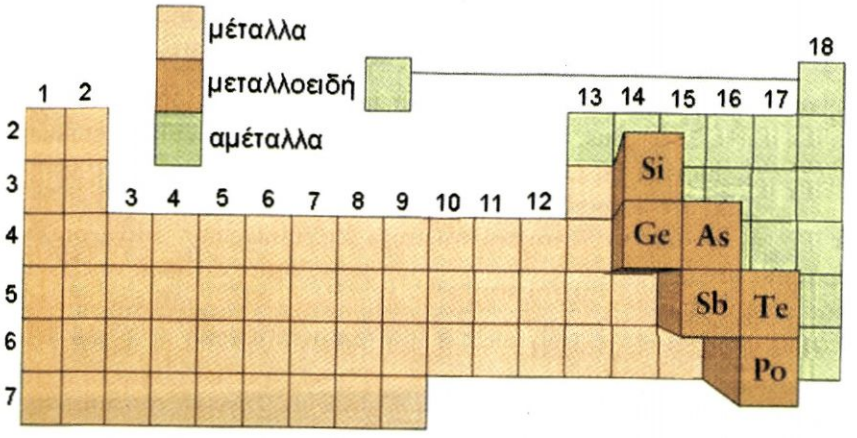
➢ *Η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται κατά κανόνα από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Την ίδια λογική ακολουθεί και η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων.*

Συνοψίζοντας έχουμε ότι, όσο προχωράμε αριστερά και κάτω τον περιοδικό πίνακα, τόσο συναντάμε πιο ηλεκτροθετικά στοιχεία. Δηλαδή, στοιχεία με έντονο χαρακτήρα μετάλλου (π.χ. Cs, Rb). Αντίθετα, βαδίζοντας δεξιά και πάνω τον περιοδικό πίνακα συναντάμε τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία, αυτά, δηλαδή, που αυτά που έχουν έντονο χαρακτήρα αμετάλλου (π.χ. F, O). Έτσι, με βάση τον περιοδικό πίνακα μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων. Τα αμέταλλα καταλαμβάνουν το πάνω δεξιό κομμάτι του περιοδικού πίνακα και κατέχουν περίπου το ¼ της συνολικής του έκτασης, ενώ τα μέταλλα καταλαμβάνουν σχεδόν όλο το υπόλοιπο κομμάτι του πίνακα, δηλαδή τα ¾ αυτού. Στη διαχωριστική γραμμή μεταξύ αυτών, ή κοντά σ' αυτή, βρίσκονται τα ***ημιμέταλλα ή μεταλλοειδή***, που έχουν ιδιότητες μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων.

• Η ηλεκτρονιοσυγγένεια πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται *EA*. Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται E_{ea}.

• Η ηλεκτραρνητικότητα αναφέρεται σε άτομο ενωμένο με άλλα άτομα στο μόριο μιας ένωσης. Αντίθετα, η έννοια της ενέργειας ιοντισμού και ηλεκτρονιοσυγγένειας αναφέρεται σε ελεύθερα άτομα, που βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση.

Με κάποιες εξαιρέσεις η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω. Με τον ίδιο τρόπο μεταβάλλεται και η ηλεκτραρνητικότητα.



ΣΧΗΜΑ 1.10 Η θέση των πιο συνηθισμένων μεταλλοειδών στο περιοδικό πίνακα. Στα μεταλλοειδή μερικές φορές περιλαμβάνονται τα στοιχεία: B, Be, Bi και At.

1.5 Ηλεκτρονιακοί τύποι - σχήματα μορίων

Ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis

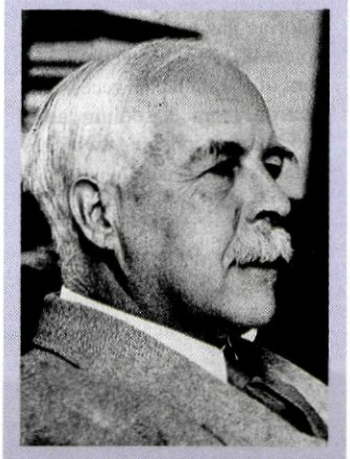
Είναι φανερό, ότι τα ηλεκτρόνια σθένους αποτελούν το κλειδί της χημικής συμπεριφοράς των στοιχείων. Όμως, η ακριβής περιγραφή του τρόπου με τον οποίο τα άτομα συνδέονται χημικά είναι πολύπλοκο θέμα και απαιτεί βαθιές γνώσεις χημείας. Μια καλή προσέγγιση στο θέμα της ερμηνείας του χημικού δεσμού αποτελεί η ***ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους*** (Kossel, Lewis). Με βάση τις αντιλήψεις αυτές θεωρείται ότι:

➢ *Στους δεσμούς συμμετέχουν μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους.*

Για την γραφή των ***ηλεκτρονιακών τύπων Lewis***, ο Lewis εισήγαγε απλά σύμβολα για τα στοιχεία (σύμβολα Lewis), όπου τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) συμβολίζονται με τελείες, (βλέπε πίνακα 1.8). Τα ηλεκτρόνια σθένους στη συνέχεια διαμοιράζονται μεταξύ των συνδεομένων ατόμων με βάση τον κανόνα της οκτάδας:

➢ *Σύμφωνα με τον **κανόνα της οκτάδας**, τα άτομα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (ετεροπολικός δεσμός) ή αμοιβαία συνεισφέρουν ηλεκτρόνια (ομοιοπολικός δεσμός), προκειμένου να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή, οκτώ ηλεκτρόνια στην τελευταία τους στιβάδα. Εξαιρείται η στιβάδα Κ, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια.*

Να θυμηθούμε, ότι τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis είχαμε αξιοποιήσει στην Α΄ Λυκείου για τη γραφή των ηλεκτρονιακών τύπων ιοντικών και ομοιοπολικών ενώσεων, όπως στα παραδείγματα που δίνονται παρακάτω.



Lewis (1875-1946) Γεννήθηκε στη Μασαχουσέτη των ΗΠΑ. Ήταν καθηγητής από το 1912 στο πανεπιστήμιο Μπέρκλεϋ της Καλιφόρνιας. Το ανήσυχο και διορατικό πνεύμα του επέτρεψε να κάνει σοβαρές καινοτομίες σε πολλούς τομείς της χημείας. Πρότεινε τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων και εισήγαγε του περίφημους τύπους κατά Lewis. Εισήγαγε μια νέα θεωρία για τον ορισμό των οξέων - βάσεων και ήταν ο πρώτος που παρασκεύασε καθαρό βαρύ ύδωρ D_2O ή ^2H_2O.

• Η ηλεκτρονιακή θεωρία του σθένους αποτελεί την πληρέστερη προ-κβαντική θεωρία για την περιγραφή των χημικών δεσμών. Διατυπώθηκε το 1908 από τον Ramsay και συμπληρώθηκε από τους Kossel και Lewis. Η θεωρία Lewis (1916) περιγράφει το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού, έως τότε οι επιστήμονες ήξεραν μόνο τον ιοντικό δεσμό. Η θεωρία Lewis αδυνατεί σε πολλές περιπτώσεις ερμηνεύσει το χημικό δεσμό, καθώς υπάρχουν συχνά αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας. Έτσι, η θεωρία του εφαρμόζεται ικανοποιητικά μόνο για τις ενώσεις στοιχείων που ανήκουν στις τρεις πρώτες περιόδους του περιοδικού πίνακα. Την πιο ολοκληρωμένη απάντηση στο θέμα του ομοιοπολικού δεσμού δίνουν σήμερα οι κβαντικές θεωρίες του ***δεσμού σθένους*** και ***μοριακών τροχιακών***, τις οποίες θα περιγράψουμε στο 5° κεφάλαιο.

ΠΙΝΑΚΑΣ1.8 Σύμβολα Lewis των στοιχείων που ανήκουν σε κύριες ομάδες του περιοδικού πίνακα.

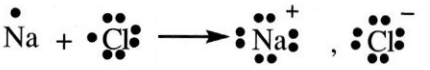
IA 1	IIA 2	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	VIIIB 8,9,10	IB 11	IIB 12	IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIIIA 18
·H															He:
·Li	·Be·									·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:
·Na	·Mg·									·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:
·K	·Ca·									·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	:Br·	:Kr:
·Rb	·Sr·									·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	:I·	:Xe:
·Cs	·Ba·									·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	:At·	:Rn:
·Fr	·Ra·														

Ιοντικές ενώσεις

Η ηλεκτρονιακή δομή του NaCl είναι:

$_{11}Na$ ($K^2 L^8 M^1$)

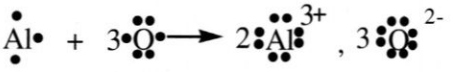
$_{17}Cl$ ($K^2 L^8 M^7$)



Η ηλεκτρονιακή δομή του Al_2O_3 είναι:

$_{13}Al$ ($K^2 L^8 M^3$)

$_{8}O$ ($K^2 L^6$)

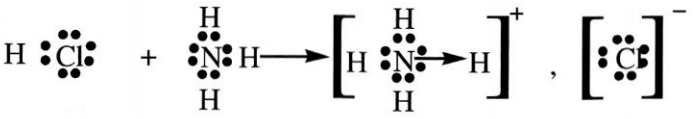


Ομοιοπολικές ενώσεις

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του HCl είναι:

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του H_2O είναι:

Χρησιμοποιώντας τους κατά Lewis τύπους μπορούμε να περιγράψουμε το σχηματισμό του χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl) από NH_3 και HCl:



Ο δεσμός N → H ονομάζεται ***ημιπολικός ή δοτικός ομοιοπολικός δεσμός***. Στους δεσμούς αυτούς το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων δεν προκύπτει με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων, αλλά με προσφορά του ενός μόνο ατόμου. Σήμερα, ο δεσμός αυτός δεν αποτελεί ξεχωριστό είδος δεσμού, αλλά θεωρείται ως μια ειδική περίπτωση ομοιοπολικού δεσμού, καθώς δε διαφέρει σε κανένα ουσιαστικό σημείο από τον ομοιοπολικό δεσμό. Η προέλευση μόνο του κοινού ζεύγους είναι διαφορετική. Δηλα-

- Στους τύπους κατά Lewis για όλα τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούμε το ίδιο σύμβολο, π.χ. μια τελεία.

- Να παρατηρήσουμε ότι υπάρχουν περιπτώσεις ενώσεων, όπου τα άτομα δεν αποκτούν δομή ευγενούς αερίου (δεν ισχύει ο κανόνας της οκτάδας). Όμως, σε κάθε περίπτωση, όταν δημιουργείται χημικός δεσμός το σύστημα οδηγείται σε σταθερότερη κατάσταση.

δή, από τη στιγμή που δημιουργείται το κατιόν αμμωνίου τα 4 άτομα υδρογόνου είναι συνδεδεμένα με το άζωτο με τον ίδιο τρόπο.

Κανόνες για τη γραφή των τύπων κατά Lewis

Για να γράψουμε τους ηλεκτρονιακούς τύπους Lewis πολυπλοκότερων μορίων ή ιόντων ακολουθούμε την εξής σειρά πρακτικών κανόνων:

➢ *Προσθέτουμε τα ηλεκτρόνια σθένους* των ατόμων που περιέχονται στο μόριο. Αν έχουμε ανιόν, προσθέτουμε τόσα ηλεκτρόνια επί πλέον, όσο είναι το ηλεκτρικό φορτίο του ανιόντος, ενώ αν έχουμε κατιόν αφαιρούμε τόσα ηλεκτρόνια, όσο είναι το φορτίο του κατιόντος.
π.χ. στο SO_2 έχουμε : $6 + 2 \cdot 6 = 18$ ηλεκτρόνια σθένους
ομοίως, στο SO_4^{2-}: $6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$
και στο NH_4^+: $5 + 4 \cdot 1 - 1 = 8$

➢ *Βρίσκουμε το κεντρικό άτομο της ένωσης.* Κεντρικό άτομο είναι αυτό που έχει δείκτη 1 στον μοριακό τύπο της ένωσης. Αν υπάρχουν δύο άτομα με δείκτη 1, διαλέγουμε εκείνο που είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό. Στη διαδικασία αυτή επιλογής του κεντρικού ατόμου αποκλείεται το άτομο του υδρογόνου. Π.χ. στο HNO_3 κεντρικό άτομο είναι το N.

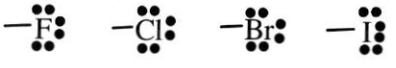
➢ *Συνδέουμε το κεντρικό άτομο με τα περιφερειακά άτομα με απλούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων).* Στις περιπτώσεις που έχουμε οξυγόνο και υδρογόνο στην ένωση, συνήθως συνδέουμε το τα άτομα υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου και αυτά με το κεντρικό άτομο.

➢ *Τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη (μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων) στα περιφερειακά άτομα,* έτσι ώστε να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους των με 8 ηλεκτρόνια (εξαιρείται το άτομο H που συμπληρώνεται με δύο). Στο κεντρικό άτομο βάζουμε όσα ηλεκτρόνια περισσεύουν, ακόμα και αν χρειαστεί να υπερβούμε την οκτάδα ηλεκτρονίων.

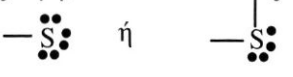
➢ *Αν το κεντρικό άτομο έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια, δοκιμάζουμε με διπλούς ή τριπλούς δεσμούς* να καλύψουμε το ηλεκτρονιακό του έλλειμμα.

• Κάθε απλή γραμμή παριστάνει ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.

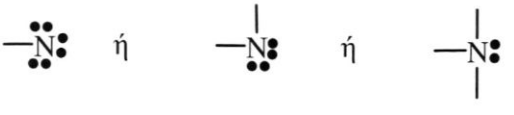
Επίσης, τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα απλό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων.



Τα άτομα O ή S στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν, είτε ένα απλό δεσμό και τρία μη δεσμικά ζεύγη, είτε δύο απλούς δεσμούς και δύο μη δεσμικά ζεύγη. Δηλαδή,



Αν το άτομο N είναι στην άκρη του μορίου έχουμε:



Παράδειγμα 1.1

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του HCN

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Προσθέτουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους: 1 + 4 + 5 = 10

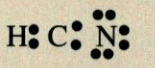
β. Κεντρικό άτομο επιλέγεται ο C, καθώς είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικός από το N.

γ. Συνδέουμε στο κεντρικό άτομο τα περιφερειακά άτομα με απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς (δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων):

H: C: N

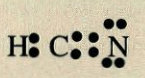
Οπότε, χρησιμοποιούμε 4 ηλεκτρόνια και περισσεύουν 10 – 4 = 6, δηλαδή, 3 ζεύγη ηλεκτρονίων.

δ. Τοποθετούμε τα 3 ζεύγη ηλεκτρονίων στο άτομο N, ώστε να αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων. Το άτομο H είναι ήδη τακτοποιημένο με δύο ηλεκτρόνια. Ο τύπος όμως δεν είναι αποδεκτός, γιατί το άτομο του C δεν έχει αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων.



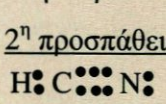
ε. Για το λόγο αυτό δοκιμάζουμε το σχηματισμό διπλού ή τριπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων C και N.

<u>1η προσπάθεια</u>



Το άτομο του άνθρακα εξακολουθεί να μην έχει ηλεκτρονιακή οκτάδα στη στιβάδα σθένους του

<u>2η προσπάθεια</u>



Όλα τα άτομα έχουν δομή ευγενούς, άρα ο ηλεκτρονιακός τύπος είναι αποδεκτός.

Παράδειγμα 1.2

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του HClO

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Κεντρικό άτομο είναι το Cl

β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι: 1 + 7 + 6 = 14

γ. Σχηματίζουμε απλούς ομοιοπολικούς μεταξύ των ατόμων: H – O – Cl

δ. 14 – 4 = 10 (περισσεύουν άλλα 5 ζεύγη ηλεκτρονίων)

ε. Το άτομο του αλογόνου παίρνει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, ενώ τα υπόλοιπα 2 ζεύγη τοποθετούνται στο άτομο του οξυγόνο. Έτσι, καταλήγουμε:

Παράδειγμα 1.3

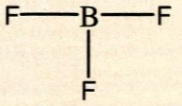
Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του BF_3

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι το *B*

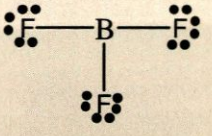
β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι : $3 + 3 \cdot 7 = 24$

γ. Σχηματίζουμε απλούς ομοιοπολικούς μεταξύ των ατόμων:



δ. Περισσεύουν 18 ηλεκτρόνια.

Κάθε άτομο φθορίου παίρνει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων, οπότε έχουμε:



Παράδειγμα 1.4

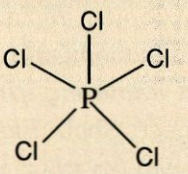
Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του PCl_5

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι ο P

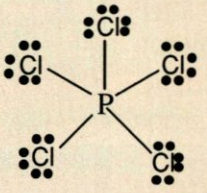
β. ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων είναι : $5 + 5 \cdot 7 = 40$

γ. Δημιουργούμε πέντε δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων :



δ. Περισσεύουν 30 ηλεκτρόνια.

ε. Κάθε άτομο χλωρίου παίρνει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων και έχουμε:



Παράδειγμα 1.5

Να γραφεί ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του SO_2

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Το κεντρικό άτομο είναι το S.

β. Ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους είναι : $6 + 2 \cdot 6 = 18$

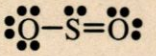
γ. Σχηματίζουμε δύο δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων: O – S – O

δ. Περισσεύουν 14 ηλεκτρόνια

• Στην ένωση BF_3 το B δεν μπορεί να αποκτήσει ηλεκτρονιακή οκτάδα στη στιβάδα σθένους της (γνωρίζουμε ότι τα αλογόνα στην άκρη του μορίου μιας ένωσης έχουν τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα απλό δεσμό).

• Στην ένωση PCl_5 το άτομο P έχει 10 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους του.

Απ' αυτά 6 ζεύγη τοποθετούνται στα δύο άτομα του O, ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρονιακή οκτάδα. Το ζεύγος ηλεκτρονίων που περισσεύει τοποθετείται στο κεντρικό άτομο (S). Όμως, αυτό δεν του εξασφαλίζει την ηλεκτρονιακή οκτάδα γι' αυτό δοκιμάζουμε διπλό δεσμό. Τελικά. ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του SO_2 είναι:

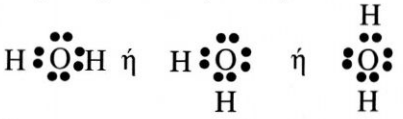


Εφαρμογές

Να γραφούν οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis των ενώσεων: HBrO, SF_6, SO_3, HNO_3

Σχήματα μορίων - Θεωρία VSEPR (βέσπερ)

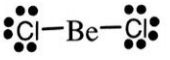
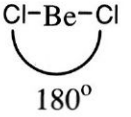
Ο ηλεκτρονιακός τύπος κατά Lewis του H_2O μπορεί να γραφεί:



Και οι τρεις αυτοί τύποι είναι σωστοί, γιατί στον τύπο του Lewis δεν καθορίζεται η γωνία μεταξύ των ατόμων, δηλαδή δεν περιγράφεται το σχήμα του μορίου. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διευθέτηση των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με μια σειρά από κανόνες που προκύπτουν από τη ***θεωρία απώσεως ηλεκτρονιακών ζευγών της στιβάδας σθένους VSEPR*** (Valence, Shell, Electron, Pair, Repulsion). Η βασική ιδέα αυτής της θεωρίας είναι ότι τα ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από ένα άτομο απωθούνται και παίρνουν θέση στο χώρο, ώστε να βρίσκονται όσο το δυνατόν πιο μακριά το ένα με το άλλο. Κατ' ανάλογο τρόπο απωθούνται οι τετράδες ηλεκτρονίων των διπλών δεσμών, οι εξάδες των τριπλών δεσμών και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, η γεωμετρία των μορίων καθορίζεται με βάση μια σειρά πρακτικών κανόνων:

Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει <u>δύο ζεύγη ηλεκτρονίων</u>, τότε το μόριο είναι <u>γραμμικό</u>, δηλαδή, τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται ευθύγραμμα.

Παράδειγμα έχουμε το μόριο $BeCl_2$. Τα δύο ζεύγη ηλεκτρονίων του Be απομακρύνονται όσο το δυνατόν μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνία 180°. Συνεπώς, το μόριο του $BeCl_2$ είναι γραμμικό.

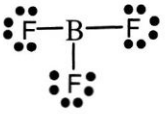
μοριακό τύπος	**τύπος κατά Lewis**	**γεωμετρικό σχήμα**
$BeCl_2$		

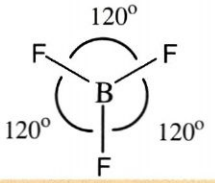
Όταν το κεντρικό άτομο ενός μορίου έχει <u>τρία ζεύγη ηλεκτρονίων</u>, τότε το μόριο είναι <u>επίπεδο</u>, καθώς τα τρία ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τριγωνικά γύρω από το άτομο.

Π.χ. το άτομο του B στο BF_3 διαθέτει 3 ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία διατάσσονται σ' ένα επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120°.

μοριακός τύπος **τύπος κατά Lewis** **γεωμετρικό σχήμα**

BF_3



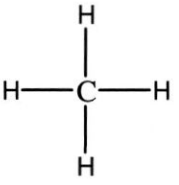


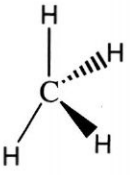
Όταν το κεντρικό άτομο έχει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων, τότε το μόριο είναι τετράεδρο, δηλαδή, τα τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων διατάσσονται τετραεδρικά γύρω από το άτομο.

π.χ. τα άτομο του C στο μόριο του CH_4 διαθέτει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία διατάσσονται σε σχήμα κανονικού τετραέδρου. Η δε γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί μεταξύ τους είναι 109,5°.

μοριακός τύπος **τύπος κατά Lewis** **γεωμετρικό σχήμα**

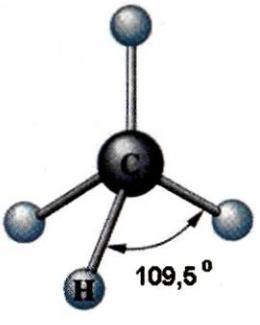
CH_4



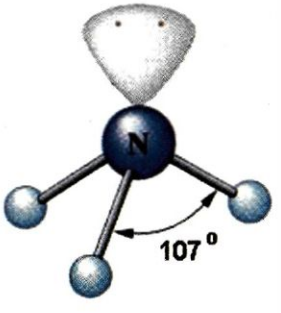


Αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα

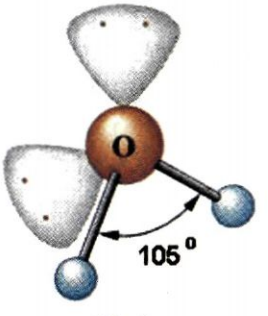
Τα πράγματα, όμως, περιπλέκονται όταν το κεντρικό άτομο διαθέτει και μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μη δεσμικά ζεύγη απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο, απ' ότι τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Έτσι, έχουμε αποκλίσεις από τα κανονικά σχήματα. Ενδεικτικά αναφέρουμε τη γεωμετρία του μορίου του H_2O και της NH_3 σε συσχετισμό με αυτή του CH_4, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



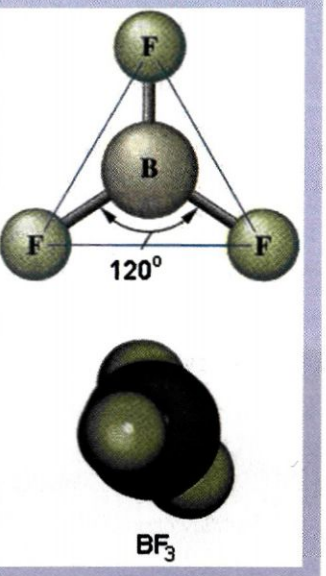
CH_4



NH_3



H_2O



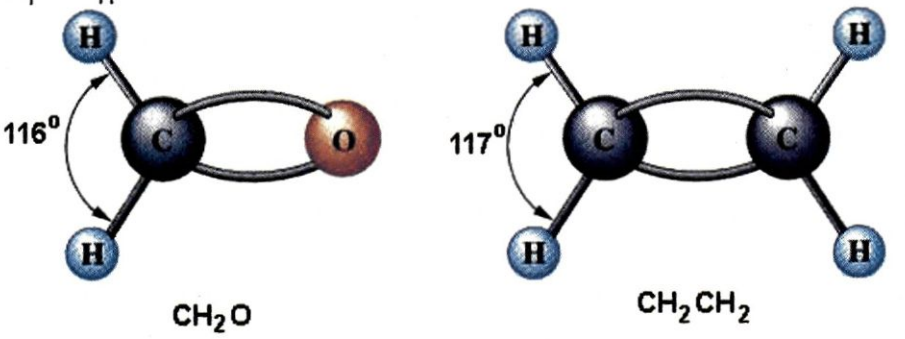
Τα μοριακά πρότυπα (μοντέλα) σε ανεπτυγμένη ή συμπαγή μορφή πολλές φορές χρησιμοποιούνται για την παράσταση μοριακών ενώσεων, όπως του BF_3 που εικονίζεται παραπάνω.

• Στην τρισδιάστατη απεικόνιση η «γεμάτη σφήνα» χρησιμοποιείται για να δείξει δεσμό που είναι μπροστά από το χαρτί και η «διακεκομμένη σφήνα» δείχνει δεσμό που είναι πίσω από το χαρτί.

• Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι το ζεύγος που ανήκει μόνο σε ένα άτομο

ΣΧΗΜΑ 1.11 Αποκλίσεις από την κανονική τετραεδρική δομή, λόγω της παρουσίας των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων.

Επίσης οι πολλαπλοί δεσμοί, λόγω του μεγαλύτερου ηλεκτρονιακού φορτίου τους, απωθούν περισσότερο, καταλαμβάνουν δηλαδή πιο πολύ χώρο, απ' ότι οι απλοί. Αυτό παρουσιάζεται σχηματικά παρακάτω μ' ένα παράδειγμα..



ΣΧΗΜΑ 1.12 Αποκλίσεις από την κανονική τριγωνική δομή λόγω της παρουσίας των πολλαπλών δεσμών

Συνοψίζοντας, η πρόβλεψή του σχήματος ενός μορίου με βάση τη θεωρία VSEPR ακολουθεί τα παρακάτω βήματα:

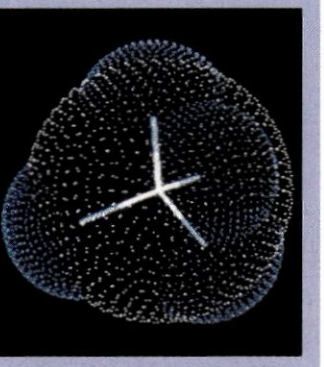
1.Γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis

2. Μετράμε το συνολικό αριθμό δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου

3. Με βάση τους κανόνες της θεωρίας VSEPR, βρίσκουμε τη γεωμετρική διάταξη των ζευγών ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο

4. Τέλος, δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι τα μη δεσμικά ζεύγη καθώς και οι πολλαπλοί δεσμοί καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο, απ' ότι τα δεσμικά και απλοί δεσμοί, αντίστοιχα.

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα σχήματα μορίων που προβλέπονται από τον τύπο Lewis και τους κανόνες της θεωρίας VSEPR.



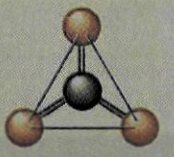
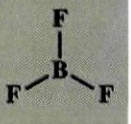
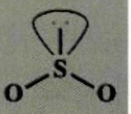
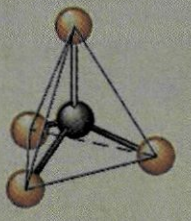
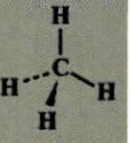
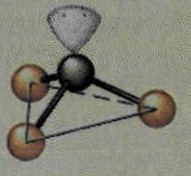
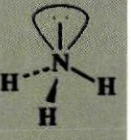
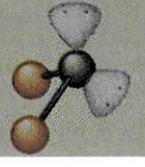
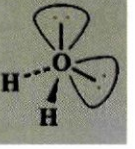
Μοριακό μοντέλο του μεθανίου: απεικόνιση μέσω υπολογιστή. Παρουσιάζεται η τετραεδρική κατανομή των δεσμών (δεσμικών ηλεκτρονίων), καθώς και η κατανομή των μη δεσμικών ηλεκτρονίων

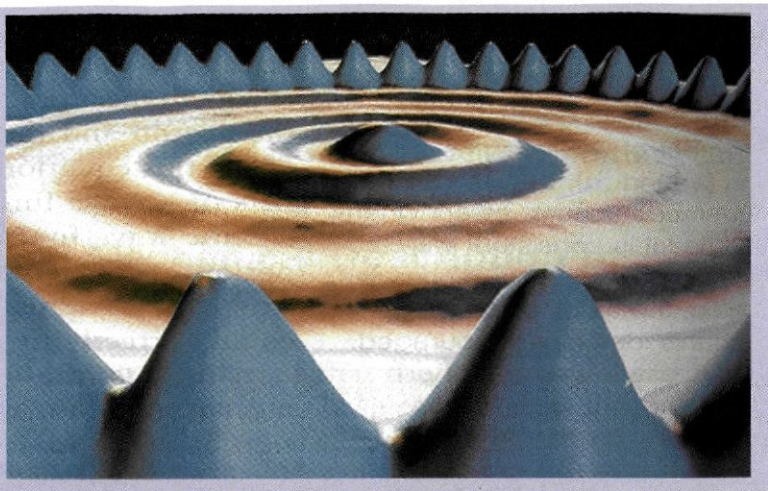
Εφαρμογή

Να βρείτε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis καθώς και τη γεωμετρία των μορίων:

α. BeI_2 β. BBr_3 γ. CCl_4 δ. CS_2 ε. PH_3.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.9 Γεωμετρία μορίων με βάση τις αρχές της θεωρίας VSEPR

ΖΕΥΓΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ Συνολικά	Δεσμικά	Μη δεσμικά	ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΖΕΥΓΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ		ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ	
2	2	0	Γραμμική		BeF_2	F—Be—F	
3	3	0	Επίπεδη τριγωνική		BF_3		
	2	1			SO_2		
4	4	0	Τετραεδρική		CH_4		
	3	1			NH_3		
	2	2			H_2O		



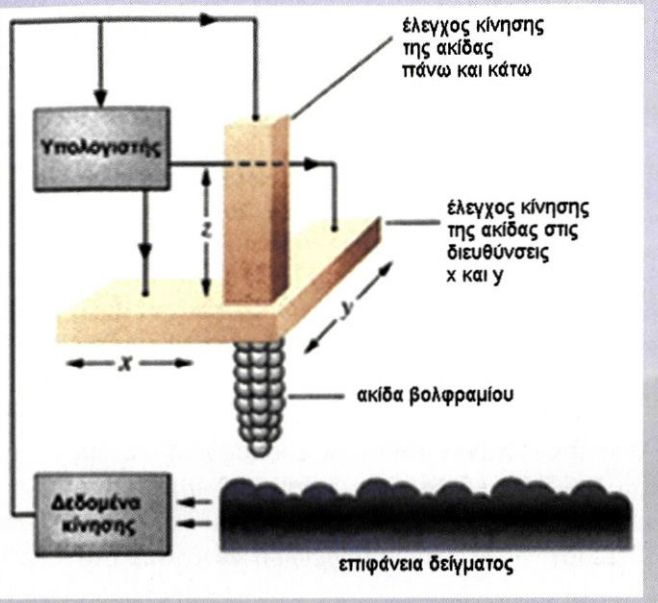
Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) σε δείγμα ατόμων σιδήρου

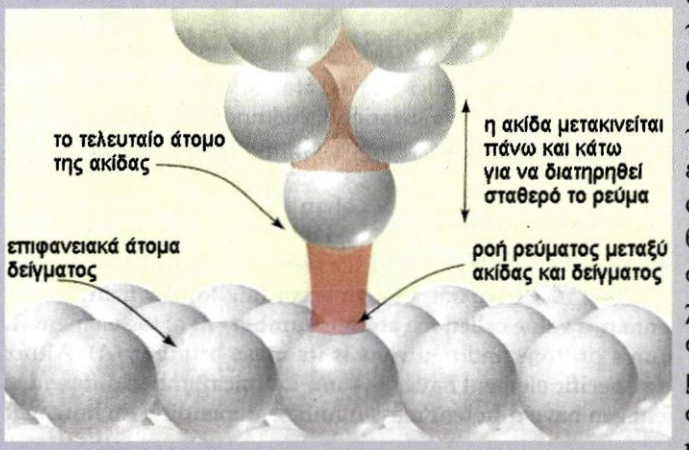
Γνωρίζεις ότι...

Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM)

Η Κβαντομηχανική είναι μια θεωρία που θεμελιώθηκε από τους De Broglie, Heisenberg και Schrödinger την περίοδο 1924 - 1927. Είναι μια θεωρία που περιγράφει τη συμπεριφορά της ύλης σε όλες τις λεπτομέρειές της και, συγκεκριμένα, όσα συμβαίνουν σε ατομική κλίμακα. Τα πράγματα σε πολύ μικρή κλίμακα συμπεριφέρονται κατά τρόπο που δε θυμίζουν σε τίποτα κάτι από την άμεση εμπειρία μας. Το άτομο δείχνει μια αραχνοΰφαντη οντότητα, περισσότερο χώρος παρά ουσία. Όλη του η μάζα είναι συγκεντρωμένη σ΄ ένα μικροσκοπικό κεντρικό πυρήνα. Έξω από τον πυρήνα, στο χώρο που κατοικείται με ηλεκτρόνια, εκεί όπου συντελείται η χημική δράση των ατόμων, βλέπουμε.... Η ακαταμάχητη εικόνα που οι περισσότεροι κρατούν είναι ότι τα μικροσκοπικά ηλεκτρόνια που διαγράφουν τροχιές γύρω από τον πυρήνα, όπως οι πλανήτες γύρω από τον ήλιο. Δηλαδή το ηλεκτρόνιο συμπεριφέρεται σαν σωματίδιο. Όμως, τα πράγματα δεν είναι έτσι. Το ηλεκτρόνιο είναι κύμα, σαν πεταλούδα που κινείται εδώ και εκεί σ΄ ένα απέραντο χώρο, χωρίς να γνωρίζουμε επακριβώς τη θέση του, μόνο την πιθανότητα να βρεθεί κάπου γνωρίζουμε. Για την ακρίβεια όμως το ηλεκτρόνιο είναι και τα δύο και σωματίδιο και κύμα, «κυματοσωματίδιο» δηλαδή ή όπως αλλιώς θέλετε να το πούμε.

Αυτή η ατομική συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική απ' αυτή της καθημερινής μας εμπειρίας και είναι αρκετά δύσκολο να εξοικειωθεί κανείς μαζί της. Μοιάζει παράξενη και μυστηριώδης σε όλους, τόσο στους αρχάριους όσο και στους πεπειραμένους. Ακόμη και οι ειδικοί δεν την έχουν κατανοήσει στο βαθμό που θα ήθελαν - γεγονός απολύτως λογικό, εφόσον η άμεση ανθρώπινη εμπειρία, αλλά και ανθρώπινη διαίσθηση, συσχετίζονται με αντικείμενα μεγαλύτερου μεγέθους. Γνωρίζουμε πως συμπεριφέρονται τα μεγάλα αντικείμενα, αλλά τα πράγματα σε μικρή κλίμακα δε δρουν με τον ίδιο τρόπο. Επομένως, θα μάθουμε γι' αυτά μ' έναν κάπως αφηρημένο ή επινοητικό τρόπο, και όχι σχετίζοντας τα με την άμεση εμπειρία μας. Σ' αυτή την κατεύθυνση κινήθηκαν και τα βραβεία Νόμπελ φυσικής και χημείας 1998 που απονεμήθηκαν σε ανθρώπους που βοήθησαν την επιστήμη να διεισδύσει ακόμα περισσότερο στη συμπεριφορά των απειροελάχιστων σωματιδίων της ύλης, των ηλεκτρονίων. Εδώ όμως θα σταθούμε σε μια σχετικά νέα τεχνική που ανακαλύφθηκε το 1981 από τους Binnig και Rohrer στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης (βραβείο Νόμπελ 1986) και που φέρει το όνομα Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM-Scanning Tunneling Microscope). Έτσι, πραγματοποιήθηκε το όνειρο πολλών δεκαετιών και άνοιξε ο δρόμος για την απεικόνιση των ατόμων ή μορίων. Η αρχή λειτουργίας του STM στηρίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής. Ας πάρουμε δύο άτομα υδρογόνου δίπλα - δίπλα το ένα στο άλλο. Ας ονομάσουμε Α το ένα και Β το άλλο. Τότε το ηλεκτρόνιο του ενός ατόμου Α έχει κάποια πιθανότητα (όχι μεγάλη) να βρεθεί, σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής, στο χώρο του άλλου ατόμου Β. Δηλαδή με άλλα λόγια, ηλεκτρόνια μπορούν να ρέουν μέσω «σήραγγας» από το ένα άτομο στο άλλο. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγας (STM), όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα, αποτελείται από μια ακίδα (probe) βολφραμίου που βρίσκεται εξαιρετικά κοντά στο δείγμα ατόμων που θέλουμε να απεικονίσουμε.





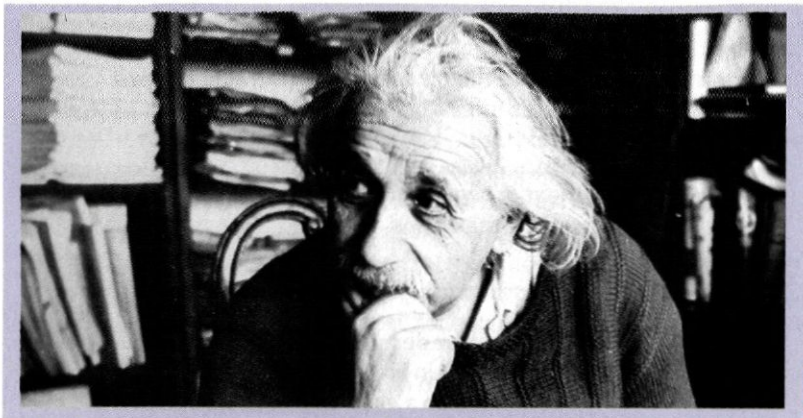
ΣΧΗΜΑ α. Διαγραμματική παρουσίαση του Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (STM).
β. Η «σήραγγα» ηλεκτρονίων που δημιουργείται μεταξύ της ακίδας και δείγματος.
γ. Μικροσκόπιο Σάρωσης Σήραγγας (STM) σε δείγμα ατόμων χαλκού

Η αιχμή αυτή της ακίδας, που είναι 1 - 2 άτομα, προσεγγίζει με ακρίβεια το δείγμα σε απόσταση ατομικής ακτίνας (10^{-8} cm). Τότε τα ηλεκτρόνια ρέουν από την ακίδα στο δείγμα ή αντίστροφα, όπως φαίνεται στο σχήμα, παράγοντας μικρή ποσότητα ρεύματος.

Η ένταση αυτού του ρεύματος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση ακίδας - δείγματος. Στη συνέχεια η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, μετακινούμενη πάνω - κάτω, δεξιά - αριστερά, ώστε να διατηρείται σταθερή η ένταση ρεύματος. Κατ' αυτό τον τρόπο η ακίδα ακολουθεί το περίγραμμα των καμπυλών των ατόμων του δείγματος. Οι μετακινήσεις αυτές ελέγχονται από ένα υπολογιστή, ο οποίος επεξεργαζόμενος τα δεδομένα δίνει τελικά την τοπογραφική απεικόνιση των ατόμων, με «κοιλάδες» και «λόφους», στην επιφάνεια του δείγματος.

Ο M. Crommie ερευνητής της IBM παρατηρώντας με STM τα άτομα μιας χάλκινης επιφάνειας έγραψε: «...παρά το γεγονός ότι όλοι είμαστε θιασώτες της κυματικής θεωρίας του ηλεκτρονίου, μόλις αντικρίσαμε τόσα κύματα στην επιφάνεια του χαλκού, πιστέψαμε ότι το μηχάνημα χάλασε. Αργότερα καταλάβαμε ότι είμαστε μάρτυρες της πιο εντυπωσιακής απεικόνισης των ηλεκτρονίων. Βλέπαμε τα ηλεκτρόνια σαν κύματα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης, κτυπούν τις προσμίξεις του χαλκού (βλέπε μπλε λακκούβες στο σχήμα), τα δε ανακλώμενα κύματα, λόγω συμβολής, δημιουργούν στάσιμο κύμα».

Αργότερα η ίδια πειραματική ομάδα πειραματιζόμενη με δείγμα ατόμων σιδήρου, κυκλικά διατεταγμένων σε περιφέρεια διαμέτρου 14 nm σε επιφάνεια χαλκού, πήραν την απεικόνιση που δίνεται στην προηγούμενη σελίδα. Τι πιο εντυπωσιακό! Περίτρανη απόδειξη της κυματικής φύσης του ηλεκτρονίου.



Γνωρίζεις ότι...

Ο Αϊνστάιν και η αβεβαιότητα

«Ο θεός δεν παίζει ζάρια με το σύμπαν» είπε ο Αϊνστάιν. Ήταν ο σύντομος τρόπος που διετύπωσε την αντίρρησή του για την εικόνα του σύμπαντος, που έδινε η αποδοχή της αρχής της αβεβαιότητας του Heisnenberg. Το συμπέρασμα της αρχής αυτής είναι ότι το σύμπαν είναι απροσδιόριστο ακόμα και στα πιο βασικά του επίπεδα. Έτσι, μια και υπάρχει αβεβαιότητα στα πιο στοιχειώδη γεγονότα φαινόμενα, καμιά ακριβής σχέση η οποία να συνδέει το αίτιο με το αποτέλεσμα δεν μπορεί να υπάρξει. Αντίθετα, μάλιστα, σύμφωνα με τα λόγια του De Broglie, η κβαντική φυσική φαίνεται να «κυβερνιέται από στατιστικούς νόμους και όχι από αιτιατούς μηχανισμούς κρυμμένους ή όχι».

Ο Αϊνστάιν δεν μπορούσε ποτέ να δεχθεί αυτό το συμπέρασμα και αυτή του η θέση τον έφερε σε αύξουσα αντιπαράθεση με άλλους φυσικούς με το πέρασμα των χρόνων. Το έτος 1944 ο Αϊνστάϊν εξέφρασε την άποψή του αυτή ξεκάθαρα σε μία επιστολή του προς τον M.Born . «Εσύ πιστεύεις», έγραφε, «σε ένα θεό που παίζει ζάρια και εγώ σε έναν ολοκληρωμένο νόμο και τάξη μέσα σε ένα κόσμο ο οποίος αντικειμενικά υπάρχει και τον οποίο προσπαθώ, μέσα στα όρια των δυνατοτήτων μου, να τον συλλάβω με υπολογισμούς. Σταθερά πιστεύω και ελπίζω, ότι κάποιος θ΄ ανακαλύψει έναν πιο ρεαλιστικό τρόπο ή καλύτερα μία πιο απτή βάση από αυτήν που έλαχε σε μένα να κάνω. Ακόμη και οι μεγάλες αρχικές επιτυχίες της κβαντομηχανικής δεν με κάνουν να πιστεύω στο παιχνίδι των ζαριών, παρόλο που φοβάμαι ότι οι νεότεροι συνάδελφοί μας παρουσιάζουν τη θέση μου αυτή σαν αποτέλεσμα των γηρατειών».

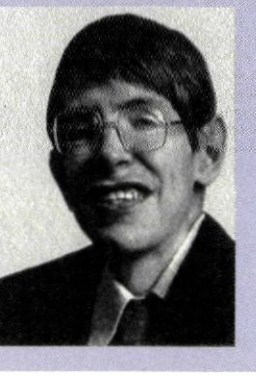
Ο Αϊνστάιν έκανε πολλές προσπάθειες να περιγράψει «νοητικά πειράματα» τα οποία θα έδειχναν, ότι το αίτιο και αιτιατό (αιτία και αποτέλεσμα) υπάρχουν και στο ατομικό και υποατομικό επίπεδο. Ένα νοητικό πείραμα είναι ένα πείραμα που δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, παρά μόνο το φαντάζεται κανείς, αλλά το οποίο μπορεί να ελέγχει την ορθότητα μιας θεωρίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση των προσπαθειών του άλλοι φυσικοί έβρισκαν «ρωγμές», ψεγάδια, στα νοητικά του πειράματα. Έτσι, η αρχή της αβεβαιότητας επεκράτησε.

Η άποψη του Αϊνστάιν αναδεικνύεται και από μια άλλη δήλωση την οποία έκανε όταν άκουσε για κάποιο πείραμα το οποίο θα στόχευε στην κατάρριψη της θεωρίας της σχετικότητας. «Ο θεός», είπε, «είναι πανούργος αλλά δεν είναι μοχθηρός».

Πέρα όμως από αυτά, η κβαντομηχανική και η αρχή της αβεβαιότητας παραμένουν σαν οι ακρογωνιαίοι λίθοι της σύγχρονης φυσικής. Αν ο κόσμος του Αϊνστάιν στο θέμα αυτό είναι ορθός αυτό θα συμβαίνει σε κάποιο βαθύτερο επίπεδο στο οποίο ακόμα δεν έχουμε φτάσει ....

Heisenberg

«Ο θεός δεν παίζει ζάρια;
Εγώ όχι μόνο πιστεύω ότι παίζει, αλλά ότι δεν ξέρει και που τα ρίχνει»
Steven Hawking



Ανακεφαλαίωση

1. Σήμερα, δε θεωρούμε ότι ένα ηλεκτρόνιο κινείται σε μια ορισμένη τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Στην κβαντομηχανική δε μιλάμε για τη θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά για την πιθανότητα να βρίσκεται σε μια ορισμένη θέση.

2. Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger οδηγεί στις κυματοσυναρτήσεις ψ, οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση του ηλεκτρονίου και ονομάζονται *ατομικά τροχιακά*. Το ψ^2 προσδιορίζει την περιοχή του χώρου γύρω από τον πυρήνα, στον οποίο είναι πιθανό να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Η πιο συνηθισμένη απεικόνιση του ψ^2 είναι οι οριακές καμπύλες. Το περίγραμμα των καμπυλών αυτών περικλείει το χώρο όπου ένα ηλεκτρόνιο βρίσκεται τον περισσότερο χρόνο (90-99%).

3. Οι 4 κβαντικοί αριθμοί περιγράφουν την κατάσταση ενός ηλεκτρονίου στο άτομο.
   - Ο κύριος κβαντικός αριθμός, n =1, 2, 3.., καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονικού νέφους (τροχιακού) και συσχετίζεται με την έλξη πυρήνα - ηλεκτρονίου. Τροχιακά με τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό συγκροτούν τη στιβάδα ή φλοιό.
   - Ο δευτερεύων ή αζιμουθιακός, l =0, 1, 2,…(n-1), καθορίζει το σχήμα του ηλεκτρονιακού νέφους (τροχιακού) και συσχετίζεται με την διηλεκτρονιακή άπωση. Ατομικά τροχιακά που έχουν το ίδιο n και l συγκροτούν την υποστιβάδα ή υποφλοιό.
   - Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός, $m_l = -l, \ldots, 0, \ldots, +l$, καθορίζει τον προσανατολισμό του ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τους άξονες x, y, z. Σε κάθε τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού αντιστοιχεί και ένα τροχιακό.
   - Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin $m_s = +1/2, -1/2$, είναι ανεξάρτητος από τις τιμές των άλλων κβαντικών αριθμών. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin καθορίζει την ιδιοπεριστροφή του ηλεκτρονίου.

   Ηλεκτρόνια που έχουν τους τρεις πρώτους κβαντικούς αριθμούς ίδιους ανήκουν στο ίδιο τροχιακό.

4. Έχουμε ένα μόνο είδος *s* τροχιακών τα οποία έχουν σφαιρικό σχήμα. Αντίθετα, υπάρχουν τρία είδη *p* τροχιακών που έχουν το σχήμα διπλού λοβού, με διαφορετικό προσανατολισμό το καθένα, στο χώρο. Απ' αυτά, το p_x, το p_y και το p_z, προσανατολίζονται αντίστοιχα στους άξονες x, y και z. Τέλος, έχουμε 5 είδη *d* τροχιακών και 7 είδη *f* τροχιακών τα οποία έχουν πολύπλοκα σχήματα.

5. Απαγορευτική αρχή Pauli: «είναι αδύνατον να υπάρχουν στο ίδιο άτομο ηλεκτρόνια με ίδιους όλους τους κβαντικούς αριθμούς». Με βάση αυτή την αρχή προκύπτει ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που μπορεί να έχει μια υποστιβάδα: s^2 p^6 d^{10} f^{14}.

6. Κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση ενός πολυηλεκτρονικού ατόμου, τα ηλεκτρόνια οφείλουν να καταλάβουν τροχιακά με τη μικρότερη ενέργεια, ώστε να αποκτήσουν τη μεγίστη σταθερότητα στη θεμελιώδη τους κατάσταση. Αυτή είναι η αρχή της ελάχιστης ενέργειας.

7. Σύμφωνα με τον κανόνα του Hund: «Ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τροχιακά της ίδιας ενέργειας (της ίδιας υποστιβάδας) έχουν κατά προτίμηση παράλληλα spin. Μ' αυτό τον τρόπο τα ηλεκτρόνια έχουν το μέγιστο άθροισμα των κβαντικών αριθμών spin ».

8. Η αρχή δόμησης (aufbau) των ηλεκτρονίων σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση, είναι ο συνδυασμός της αρχής της ελάχιστης ενέργειας, της απαγορευτικής αρχής του Pauli και του κανόνα του Hund.

9. Τομέας του περιοδικού πίνακα είναι ένα σύνολο στοιχείων των οποίων τα ηλεκτρόνια σθένους (ηλεκτρόνια με τη μεγαλύτερη ενέργεια) είναι του ίδιου είδους, π.χ. *s*, *p*, *d*, ή *f*. Ο τομέας *s* περιλαμβάνει δύο κύριες ομάδες. Ο τομέας *p* περιλαμβάνει έξι κύριες ομάδες. Ο τομέας *d* περιλαμβάνει τα στοιχεία μετάπτωσης και έχει 10 ομάδες (δευτερεύουσες). Ο τομέας *f* περιλαμβάνει τα στοιχεία της σειράς του λανθανίου και της σειράς του ακτινίου.

10. Κατά μήκος μιας περιόδου του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά (όταν το *Z* αυξάνεται), ενώ η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας και η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα και τα στοιχεία αποκτούν εντονότερο χαρακτήρα αμετάλλου.

11. Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς κάτω (όταν το Z αυξάνεται), ενώ παράλληλα η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας και η ενέργεια ιοντισμού μειώνεται. Κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτροθετικότητα και τα στοιχεία αποκτούν εντονότερο μεταλλικό χαρακτήρα.

12. Οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis περιγράφουν με ικανοποιητικό τρόπο πως σχηματίζεται ένα μόριο. Για τη γραφή των ηλεκτρονιακών τύπων ο Lewis εισήγαγε σύμβολα για τα στοιχεία, όπου τα ηλεκτρόνια της τελευταίας στιβάδας (ηλεκτρόνια σθένους) συμβολίζονται με τελείες. Τα ηλεκτρόνια σθένους στη συνέχεια διαμοιράζονται μεταξύ των συνδεομένων ατόμων με βάση τον κανόνα της οκτάδας «Τα άτομα αποβάλλουν ή προσλαμβάνουν ή συνεισφέρουν ηλεκτρόνια προκειμένου να αποκτήσουν δομή ευγενούς αερίου, δηλαδή, οκτώ ηλεκτρόνια στην τελευταία τους στιβάδα. Εξαιρείται η στιβάδα Κ, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια.»

13. Η γεωμετρία των μορίων, δηλαδή η διευθέτηση των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο, καθορίζεται με βάση τη θεωρία VSEPR. Η βασική ιδέα της θεωρίας αυτής είναι ότι τα ζεύγη των ηλεκτρονίων (δεσμικά και μη δεσμικά) ενός ατόμου απομακρύνονται όσο μπορούν μεταξύ τους, ώστε να καταλαμβάνουν όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χώρο.

Λέξεις - κλειδιά

Συνθήκες του Bohr

Αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg

Κυματική θεωρία ύλης του De Broglie

Κυματική εξίσωση του Schrödinger

Ατομικό τροχιακό

Κβαντικοί αριθμοί

Απαγορευτική Αρχή του Pauli

Κανόνας του Hund

Τομείς περιοδικού πίνακα

Στοιχεία μετάπτωσης

Ατομική ακτίνα

Ενέργεια ιοντισμού

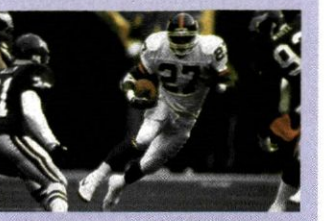
Ηλεκτρονιοσυγγένεια

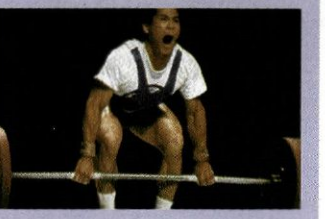
Ηλεκτρονιακοί τύποι Lewis

Κανόνας Οκτάδας

Θεωρία VSEPR

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα





Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι τα κβάντα;

2. Ποιες είναι οι δυο συνθήκες του Bohr;

3. Ποια πειραματικά δεδομένα επαληθεύουν τη θεωρία του Bohr και ποια τη διαψεύδουν;

4. Τι είναι θεμελιώδης και τι διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου;

5. Ποια είναι η συμβολή της θεωρίας του de Broglie και της αρχής της αβεβαιότητας του Heisenberg στην ανάπτυξη της κβαντομηχανικής;

6. Τι μπορούμε να προσδιορίσουμε με βάση τη κυματική εξίσωση του Schrödinger και σε ποια άτομα αναφέρεται;

7. Τι είναι το ατομικό τροχιακό και τι σχέση έχει με το ηλεκτρονιακό νέφος;

8. Τι τιμές παίρνει α) ο κύριος κβαντικός αριθμός (n), β) ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός (l), γ) ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (m_l) και δ) ο κβαντικός αριθμός του spin (m_s); Τι εκφράζει ο καθένας απ' αυτούς;

9. Πόσα τροχιακά s, p, d και f έχει η στιβάδα Ν ενός ατόμου;

10. Πώς απεικονίζεται το s και πώς το p τροχιακό;

11. Να διατυπώσετε τις αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης (aufbau) των ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση (απαγορευτική αρχή του Pauli, η αρχή της ελάχιστης ενέργειας, ο κανόνας του Hund).

12. Με ποια σειρά συμπληρώνονται οι υποστιβάδες α) στο άτομο του υδρογόνου και β) σ' ένα πολυηλεκτρονικό άτομο;

13. Τι κοινό έχουν τα στοιχεία που ανήκουν στην ίδια περίοδο και τι αυτά που ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα;

14. Τι είναι η περιοδικότητα των στοιχείων και τι αντικατοπτρίζει;

15. Σε πόσους τομείς διαιρείται ο περιοδικός πίνακας και ποιες ομάδες περιλαμβάνει ο καθένας τομέας ;

16. Ποιες είναι οι βασικές χαρακτηριστικές ιδιότητες των στοιχείων μεταπτώσεως;

17. Σε ποιο τομέα του περιοδικού πίνακα ανήκουν οι λανθανίδες και οι ακτινίδες;

18. Πώς ορίζεται η πρώτη ενέργεια ιοντισμού και πως η πρώτη ηλεκτρονιοσυγγένεια ενός στοιχείου;

19. Πώς μεταβάλλεται η ατομική ακτίνα, η πρώτη ενέργεια ιοντισμού και η ηλεκτρονιοσυγγένεια των στοιχείων κατά μήκος μιας κύριας ομάδας και μιας περιόδου στον περιοδικό πίνακα;

20. Τι περιγράφουν οι ηλεκτρονιακοί τύποι του Lewis;

21. Τι αναφέρει ο κανόνας της οκτάδας;

22. Ποια είναι τα βασικά σημεία της θεωρίας VSEPR;

23. Τι σχήμα έχουν τα μόρια των ενώσεων: BeH_2, BF_3, CH_4, NH_3, H_2O.

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Τροχιακά - Κβαντικοί αριθμοί

24. Να υπολογίσετε το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά τη μετάβαση ηλεκτρονίου από τη τροχιά $n = 4$ σε $n = 2$ στο άτομο του υδρογόνου. Δίνεται η σταθερά Planck, $h = 6{,}63\ 10^{-34}$ J s

λ=486,6nm

25. Κατά τη διέγερση ατόμου υδρογόνου, ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την ενεργειακή στάθμη με $n = 1$ στην ενεργειακή στάθμη με $n = 4$. Ποια από τα παρακάτω δεδομένα είναι σωστά και ποια λάθος;

α. Η ενεργειακή στάθμη με $n = 4$ αποτελεί την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του υδρογόνου.

β. Χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να ιοντιστεί ένα διεγερμένο άτομο υδρογόνου από ότι όταν το άτομο είναι στη θεμελιώδη του κατάσταση.

γ. Το ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται σε κατάσταση διέγερσης είναι κατά μέσο όρο πιο μακριά από τον πυρήνα

δ. Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 1$ είναι η ίδια με αυτή της ακτινοβολίας που εκπέμπεται κατά την μετάπτωση του ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 2$

ε. Η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 1$ είναι μεγαλύτερη αυτής που προκύπτει κατά την μετάπτωση ηλεκτρονίου από $n = 4$ σε $n = 2$.

* **26.** Μερικά γυαλιά ηλίου διαθέτουν ειδικούς φακούς που αλλάζουν χρώμα. Δηλαδή, οι φακοί γίνονται σκουρόχρωμοι, όταν εκτίθενται σε έντονο φως και ανοικτόχρωμοι, όταν εκτίθενται στη σκιά. Αυτό συμβαίνει επειδή οι φακοί διαθέτουν μικρή ποσότητα AgCl το οποίο διασπάται από το φως σύμφωνα με την αντίδραση:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag(s) + Cl$$

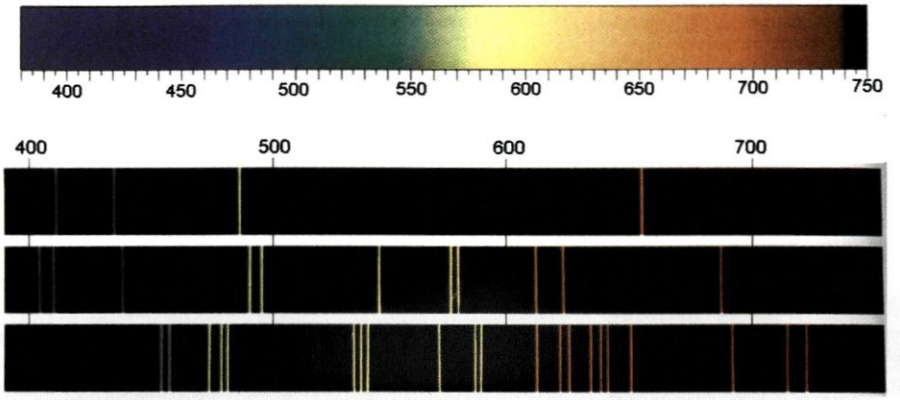
Ο $Ag(s)$ που σχηματίζεται σκουραίνει το χρώμα του φακού. Απουσία φωτός η αντίστροφη αντίδραση λαμβάνει χώρα. Η ενέργεια που χρειάζεται για να γίνει η παραπάνω αντίδραση είναι 310 kJ mol^{-1}. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να βρείτε την ελάχιστη συχνότητα ακτινοβολίας, ώστε να γίνει η παραπάνω αντίδραση. Δίνεται η σταθερά Planck, $h = 6{,}63\ 10^{-34}$ J s και $N_A = 6{,}02\ 10^{23}\ mol^{-1}$.

$7{,}77 \cdot 10^{14}\ s^{-1}$

27. Ποιο είναι το μήκος κύματος ηλεκτρονίου, που έχει ταχύτητα $6\ 10^{6}$ m s^{-1} Δίνεται η μάζα του ηλεκτρονίου $9\ 10^{-28}$ g και η σταθερά Planck, $h = 6{,}63\ 10^{-34}$ J s

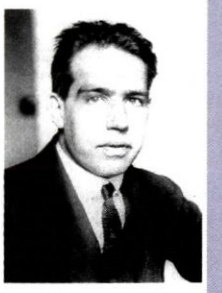
$1{,}23 \cdot 10^{-10}$ m

28. Ποια από τα παρακάτω φάσματα είναι συνεχή και ποια γραμμικά; Ποιο απ' αυτό αντιστοιχεί στο ατομικό φάσμα εκπομπής του Η;



29. Να αντιστοιχίσετε τα ονόματα της πρώτης στήλης με θεωρία (ή εξίσωση) που αναφέρεται στη δεύτερη στήλη, καθώς και με τη φωτογραφία που βρίσκεται παρακάτω.

Bohr	κυματική θεωρίας της ύλης
de Broglie	αρχή της αβεβαιότητας
Heisenberg	κυκλική καθορισμένη τροχιά
Schrödinger	κυματική εξίσωση



30. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

Ο κύριος κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με …., παίρνει ακέραιες τιμές ……και καθορίζει το …… του τροχιακού.

Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με …., παίρνει τιμές ……και καθορίζει το ……του ηλεκτρονιακού νέφους.

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός συμβολίζεται με …., παίρνει τιμές ……και δείχνει σε πιο …… ανήκει το ηλεκτρόνιο.

Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός του spin συμβολίζεται με …., παίρνει τιμές ……και καθορίζει την …… του ηλεκτρονίου.

31. Να αιτιολογήσετε ποιες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες:

α. Τα ηλεκτρόνια της ίδιας στιβάδας έχουν και τους 4 κβαντικούς αριθμούς ίδιους.

β. Τα ηλεκτρόνια της ίδιας υποστιβάδας έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό και τον ίδιο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό.

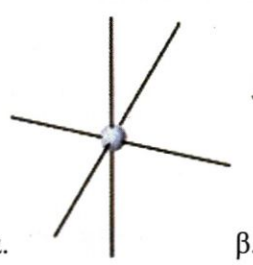
γ. Τα ηλεκτρόνια του ίδιου τροχιακού έχουν τον ίδιο κύριο κβαντικό αριθμό, τον ίδιο αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό και τον ίδιο μαγνητικό κβαντικό αριθμό.

δ. Τα ηλεκτρόνια του τροχιακού 1s έχουν την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών (1,1,1,+1/2)

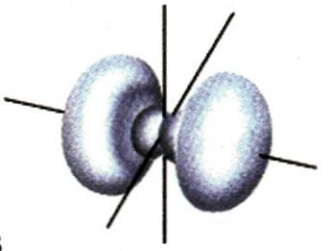
32. Να αντιστοιχίσετε τις υποστιβάδες της πρώτης στήλης με τις δυάδες των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών της δεύτερης στήλης.

1*s*	(2,0)
2*s*	(3,2)
2*p*	(1,0)
3*d*	(4,3)
4*f*	(2,1)
3*p*	(3,1)

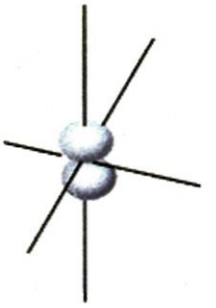
33. Ποια από τα παρακάτω τροχιακά είναι το 1*s*, 2*s*, $2p_z$, $3p_x$ και 3*s* και να δώσετε τους αντίστοιχους κβαντικούς αριθμούς που τα χαρακτηρίζουν



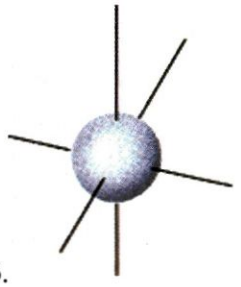
α.



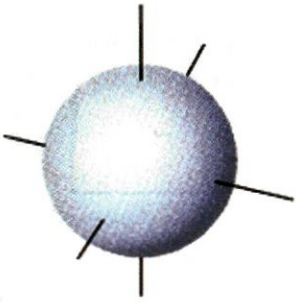
β.



γ.



δ.



ε.

34. Ένα ηλεκτρόνιο που ανήκει στο τροχιακό $3p_x$ μπορεί να έχει την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών.

α.(3, 0, 0, +1/2) β.(3, 2, -1, -1/2) γ.(3, 3, -1, +1/2) δ.(3, 1, 1, +1/2)

35. Ποιες από τις επόμενες τετράδες κβαντικών αριθμών είναι δυνατές και ποιες όχι;

α. (1, 0, 0, +1/2) β. (1, 1, 1, -1/2) γ. (2, 0, 0, +1/2)

δ. (2, 1, -1, +1/2) ε. (2, 0, 1, +1/2) στ. (3, 2, -2, -1/2)

36. Να δώσετε τα σύμβολα των τροχιακών που καθορίζονται από τα παρακάτω σύνολα κβαντικών αριθμών:

α. $n = 2, l = 1, m_l = -1$

β. $n = 3, l = 0, m_l = 0$

γ. $n = 4, l = 1, m_l = 1$

37. Πόσα τροχιακά υπάρχουν σε καθεμιά από τις παρακάτω υποστιβάδες:

α. $4s$ β. $4p$ γ. $6d$ δ. $5f$

38. Να γράψετε τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς καθενός ηλεκτρονίου που αντιστοιχεί σε ένα συμπληρωμένο $3p$ τροχιακά.

β. Αρχές ηλεκτρονιακής δόμησης

39. Ποια από τις επόμενες ηλεκτρονιακές δομές ανταποκρίνεται στη θεμελιώδη κατάσταση του $_{26}Fe$

α. $K^2 L^8 M^8 N^8$

β. $K^2 L^8 M^9 N^5$

γ. $K^2 L^8 M^{14} N^2$

δ. $K^2 L^8 M^{16}$

40. Με ποια σειρά θα πληρωθούν τα παρακάτω τροχιακά, σύμφωνα με την αρχή δόμησης (aufbau): 4d, 4f, 5s, 5d, 6s.

41. Ποια είναι σωστή ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου $_{25}Mn$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;

α. $1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 3d^7$

β. $1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 4s^2\, 4p^5$

γ. $1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^5\, 4s^2\, 4p^6$

δ. $1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 3d^5\, 4s^2$

42. Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αναφέρεται στο άτομο $_7N$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;

α. ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

β. ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

γ. ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑

δ. ↑↓ ↑↓ ↑↓ __ __ ↑

43. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των παρακάτω ατόμων στη θεμελιώδη τους κατάσταση: $_5B$, $_{11}Na$, $_{18}Ar$, $_{16}S$.

44. Ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή των ιόντων: $_{20}Ca^{2+}$, $_{19}K^+$, $_{35}Br^-$.
Τι κοινό έχουν οι δομές αυτές;

45. Ορισμένες από τις ηλεκτρονιακές δομές ατόμων που δίνονται αναφέρονται σε διεγερμένη κατάσταση. Να γράψετε τις αντίστοιχες ηλεκτρονιακές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων.

α. $1s^1\ 2s^1$

β. $1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 3d^1$

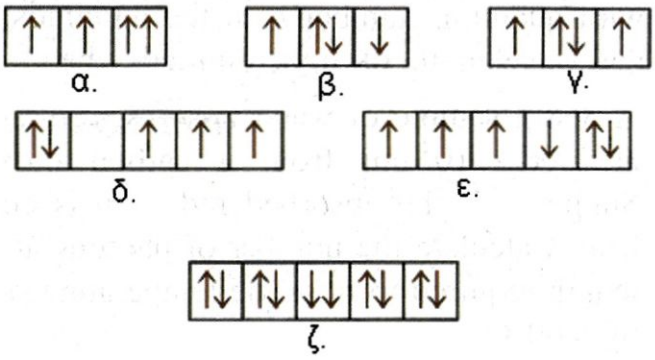
γ. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 4s^1$

δ. $[Ar]\ 4s^1\ 3d^{10}\ 4p^4$

ε. $[Ne]\ 3s^2\ 3p^4\ 3d^1$

46. Να βρείτε ποια είναι η ηλεκτρονιακή δομή του $_6C$ στη θεμελιώδη του κατάσταση και να αναγράψετε τις τιμές όλων των κβαντικών αριθμών των ηλεκτρονίων του.

47. Ποιες από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές παραβιάζουν την απαγορευτική αρχή του Pauli και ποιες τον κανόνα του Hund;



γ. Περιοδικός πίνακας

48. Να γίνει αντιστοίχηση μεταξύ της παλιάς (1η στήλη) και νέας αρίθμησης (2η στήλη) των ομάδων του περιοδικού πίνακα.

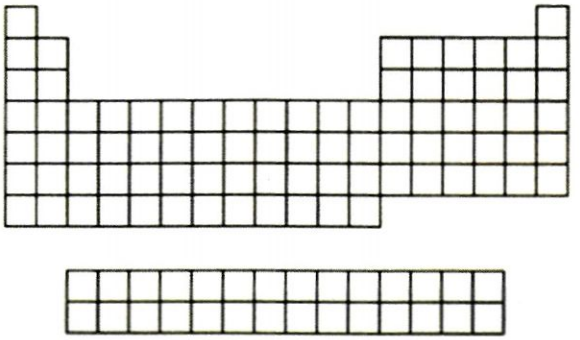
IA	3
IIIB	5
VB	18
VIIIA	1

49. Να γίνει αντιστοίχηση μεταξύ του αριθμού της ομάδας (1η στήλη) και του ονόματος που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

I_A	ευγενή αέρια
II_A	αλκάλια
VII_A	αλκαλικές γαίες
VIII_A	αλογόνα

50. Να βρείτε σε ποια περιοχή του περιοδικού πίνακα βρίσκονται:

α. οι κύριες ομάδες β. τα αλκάλια γ. οι αλκαλικές γαίες
δ. οι λανθανίδες ε. τα αλογόνα στ. τα ευγενή αέρια



51. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους να βρείτε σε ποια περίοδο και ποιο τομέα ανήκουν τα στοιχεία $_{17}Cl$, $_{22}Ti$ (τιτάνιο), $_{36}Kr$ (κρυπτό) και $_{58}Ce$ (δημήτριο).

52. Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων τους να βρείτε ποια από τα επόμενα στοιχεία $_{23}V$, $_{27}Co$, $_{31}Ga$, $_{35}Br$, $_{40}Zr$ ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης.

* **53.** Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή τους να απαντήσετε ποια από τα επόμενα στοιχεία $_{17}A$, $_{24}B$, $_{35}Γ$, $_{56}Δ$ σχηματίζει έγχρωμες ενώσεις και ποια από τα$_{16}X$, $_{36}Ψ$, $_{41}Ω$, $_{53}T$ σχηματίζει σύμπλοκα ιόντα;

* **54.** Να κάνετε τις αντιστοιχήσεις:

Ελαφρά κίτρινο αέριο που αντιδρά με το νερό	N_2
Μεταλλοειδές σκληρό με υψηλό σ.π.	Al
Αέριο, άχρωμο, άοσμο	F_2
Μέταλλο πιο δραστικό από το Fe το οποίο δεν διαβρώνεται στον αέρα	Na
Μαλακό μέταλλο	B

55. Να γίνει αντιστοίχηση των στοιχείων της πρώτης στήλης με την ατομική ακτίνα τους που είναι γραμμένη στη δεύτερη στήλη.

Στοιχείο	ατομική ακτίνα / Å
$_{11}Na$	2,27
$_{17}Cl$	1,54
$_{19}K$	2,48
$_{37}Rb$	0,99

56. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.

α. Στοιχεία που …… εύκολα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο κάτω αριστερό μέρος του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζονται ως πολύ …… ή με ισχυρό …….…… χαρακτήρα.

β. Στοιχεία που …… εύκολα ηλεκτρόνια βρίσκονται στο …….…. δεξιό μέρος του περιοδικού πίνακα και χαρακτηρίζονται ως πολύ …….. ή με ισχυρό χαρακτήρα……

γ. Στα στοιχεία της ίδιας κύριας …… όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός ελαττώνεται η ενέργεια ιοντισμού και το άτομο πιο εύκολα μεταπίπτει σε ……

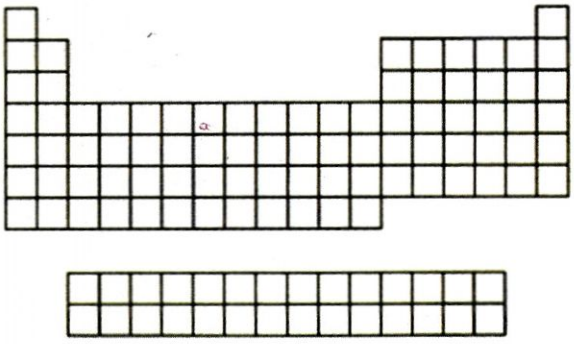
δ. Στα στοιχεία της ίδιας …… όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός κατά κανόνα αυξάνεται η απόλυτη τιμή της ηλεκτρονιοσυγγένειας. Δηλαδή, τα στοιχεία πιο εύκολα μεταπίπτουν σε ……

57. Να κυκλώσετε τις περιοχές του περιοδικού πίνακα στις οποίες

α. τα στοιχεία έχουν τη μικρότερη πρώτη ενέργεια ιοντισμού

β. τα στοιχεία έχουν τη μέγιστη ατομική ακτίνα

γ. τα στοιχεία έχουν την πιο αρνητική τιμή ηλεκτρονιοσυγγένειας



58. Να αιτιολογήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες:

α. Η ηλεκτρονιοσυγγένεια του $_9F$ είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτή του $_3Li$.

β. Η ηλεκτρονιοσυγγένεια του $_{11}Na$ είναι κατά απόλυτη τιμή μεγαλύτερη από αυτή του $_3Li$.

γ. Η ενέργεια ιοντισμού του $_{19}K$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του $_3Li$.

δ. Η ενέργεια ιοντισμού του $_9F$ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του $_3Li$.

59. Τα στοιχεία Rb (Z=37) και Na (Z=11) ανήκουν στην ομάδα των αλκαλίων (IA). Ποιο από τα δύο στοιχεία έχει μικρότερη ατομική ακτίνα, ποιο μικρότερη ενέργεια ιοντισμού και ποιο μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα και γιατί;

60. Γιατί η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού του Li (Z=3) είναι πολύ μεγαλύτερη της αντίστοιχης του Be (Z=4);

61. Να ερμηνεύσετε με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή γιατί η ηλεκτρονιοσυγγένεια του F έχει αρνητική τιμή, ενώ του Ne θετική.

γ. Ηλεκτρονιακοί Τύποι κατά Lewis - Σχήματα μορίων

62. Να γράψετε τα σύμβολα Lewis των παρακάτω στοιχείων: O, Cl, Al, Na, Ca, P, Ne.

63. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ιοντικών ενώσεων: Na_2O, $MgCl_2$, CaO, AlN και K_2S.

64. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των ομοιοπολικών ενώσεων: NH_3, CO_2, $AlCl_3$, CH_3-CH_3, SBr_6.

65. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των παρακάτω ενώσεων: HNO_2, H_2SO_4, $HClO_4$, NH_4ClO_4, NH_4NO_3.

****66.** Με βάση τα σύμβολα Lewis να προβλέψετε τα προϊόντα των αντιδράσεων:

1. Mg + N 2. Al + Br 3. Na + S 4. I + Cl

67. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis της ομοιοπολικής ένωσης BeH_2 και να περιγράψετε το γεωμετρικό της σχήμα.

68. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis του αιθινίου HC≡CH και να προβλέψετε το γεωμετρικό του σχήμα.

69. Να γράψετε τον τύπο κατά Lewis του CF_4 και να προβλέψετε το γεωμετρικό του σχήμα.

70. Ποιο από τα επόμενα μόρια είναι γραμμικό;

α. CH_4 β. $BeCl_2$ γ. NH_3 δ. BCl_3

71. Ποιο από τα επόμενα μόρια είναι επίπεδο;

α. CH_4 β. H_2O γ. NH_3 δ. BCl_3

72. Ποιο από τα επόμενα μόρια έχει σχήμα κανονικού τετραέδρου;

α. CH≡CH β. CH_2=CH_2 γ. CBr_4 δ. HCl

Γενικά προβλήματα

$2{,}8 \cdot 10^6$ K

* **73.** Ο ήλιος περιβάλλεται από λευκό αέριο που ονομάζεται κορώνα, το οποίο είναι ορατό κατά τη διάρκεια ολικής έκλειψης του ηλίου. Η θερμοκρασία της κορώνας είναι της τάξεως των εκατομμυρίων βαθμών Κελσίου. Κάτω από αυτές τις θερμοκρασιακές συνθήκες τα μόρια διασπώνται και πολλά ηλεκτρόνια αποσπώνται από τα άτομα τους. Οι αστρονόμοι έχουν καταφέρει να προσδιορίσουν τη θερμοκρασία της κορώνας, μελετώντας το φάσμα εκπομπής των ιόντων ορισμένων στοιχείων. Για παράδειγμα το φάσμα εκπομπής των ιόντων Fe^{14+} έχει ανιχνευθεί στην ηλιακή ακτινοβολία. Με βάση το δεδομένο ότι η ενέργεια που χρειάζεται για να μετατραπεί ο Fe^{13+} σε Fe^{14+} είναι $3{,}5\ 10^4$ kJ mol^{-1} και ότι η μέση κινητική ενέργεια 1 mol αερίων είναι 3/2 RT και R = 8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$. Να προσδιορίσετε τη θερμοκρασία της κορώνας.

74. Οι κβαντικοί αριθμοί 4 ηλεκτρονίων που ανήκουν στο ίδιο άτομο είναι:

α. $n = 4,\ l = 0,\ m_l = 0,\ m_s = +1/2$

β. $n = 3,\ l = 2,\ m_l = 1,\ m_s = +1/2$

γ. $n = 3,\ l = 2,\ m_l = -2,\ m_s = -1/2$

δ. $n = 3,\ l = 1,\ m_l = 1,\ m_s = -1/2$

Να ταξινομήσετε τα ηλεκτρόνια κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.

75. Οι τέσσερις πρώτες ενέργειες ιοντισμού ενός στοιχείου είναι αντίστοιχα: $E_{i\ 1}$ = 738 kJ mol^{-1}, $E_{i\ 2}$ = 1450 kJ mol^{-1}, $E_{i\ 3} = 7{,}7\ 10^3$ kJ mol^{-1} και $E_{i\ 4} = 1{,}1\ 10^4$ kJ mol^{-1}. Σε ποια ομάδα του περιοδικού πίνακα ανήκει το στοιχείο αυτό και γιατί.

* **76.** Δίνονται οι παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές:

α. [He] $2s^1\ 2p^5$

β. [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$

γ. [Ne] $3s^2 3p^2 4s^1$

δ. [Kr] $5s^2\ 4d^{10} 5p^1$

Να βρείτε σε ποια στοιχεία ανήκουν οι ηλεκτρονιακές αυτές δομές αφού προηγουμένως προσδιορίσετε αν αυτές ανήκουν σε διεγερμένα άτομα.

* **77.** Ποιο από τα παρακάτω ιόντα έχει μεγαλύτερο μέγεθος και γιατί;

α. $_7N^{3-}$ ή $_9F^-$

β. Mg^{2+} ή Ca^{2+}

γ. Fe^{2+} ή Fe^{3+}

78. Δίνονται τα στοιχεία $_8A$ και $_6B$ και ζητούνται:

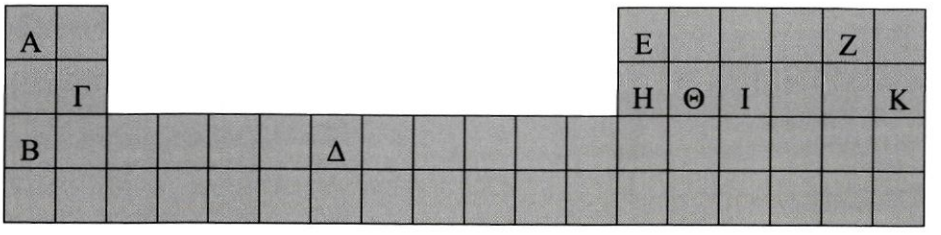
α. Σε ποια περίοδο και ποιο τομέα του περιοδικού συστήματος ανήκει το καθένα από αυτά;

β. Αν σχηματίζουν ένωση BA_2, ποιος είναι ο τύπος κατά Lewis της ένωσης;

γ. Ποιο είναι το σχήμα του μορίου BA_2;

**

79. Το διάγραμμα αναπαριστά ένα μέρος του περιοδικού πίνακα όπου αναφέρονται μερικά στοιχεία όχι με τα σύμβολα τους, αλλά με γράμματα από το Α έως το Κ.



Να απαντήσετε στις επόμενες ερωτήσεις αναφερόμενοι στα γράμματα Α έως Κ.

α. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει ως κατιόν ιοντικές ενώσεις.

β. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει ως ανιόν ιοντικές ενώσεις.

γ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει επαμφοτερίζον οξείδιο.

δ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει έγχρωμο σύμπλοκο ιόν.

ε. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει οξείδιο με τύπο ΧΟ.

στ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που σχηματίζει με το υδρογόνο αέρια ένωση με τύπο $ΨH_3$.

ζ. Να επιλέξετε ένα στοιχείο που είναι ευγενές αέριο.

80. Στην άσκηση αυτή δίνονται 4 προτάσεις, να απαντήσετε με:

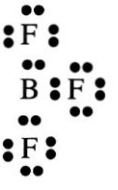
Α: αν μόνο οι προτάσεις 1, 2, 3 είναι σωστές

Β: αν μόνο οι προτάσεις 1,2 είναι σωστές

Γ: αν όλες είναι σωστές

Δ: αν όλες είναι λάθος.

Ο ηλεκτρονιακός τύπος του BF_3 είναι:



1. Το BF_3 είναι επίπεδο μόριο.
2. Η γωνία F—B/F είναι 120°.
3. Το BF_3 λόγω συμμετρίας δεν παρουσιάζει πολικότητα.
4. Κάθε άτομο στο μόριο του BF_3 έχει αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου.

*

81. Δίνονται τα στοιχεία $_{11}X$ και $_{16}Ψ$.

α. Να κατανείμετε τα ηλεκτρόνια σε υποστιβάδες, στιβάδες και τροχιακά στα ουδέτερα μη διεγερμένα άτομα των Χ και Ψ.

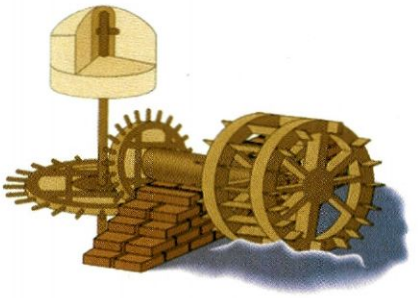
β. Σε ποια περίοδο και σε ποιον τομέα ανήκουν τα Χ και Ψ;

γ. Να περιγράψετε το ηλεκτρονιακό τύπο του οξειδίου του Χ και του οξειδίου $ΨO_3$.

δ. Πώς αντιδρά το οξείδιο του Χ με διάλυμα HCl;

ε. Πώς αντιδρά το $ΨO_3$ (που είναι ανυδρίτης του $H_2ΨO_4$) με διάλυμα NaOH;

στ. Ποιο από τα παραπάνω στοιχεία έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα και ποιο μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού;



Δραστηριότητα

Τα ηλεκτρικά καλώδια οικιακής χρήσεως είναι κατά κύριο λόγο από χαλκό. Όμως, ο χαλκός δεν είναι το μοναδικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα που παρουσιάζει τις επιθυμητές αυτές ιδιότητες αγωγής ρεύματος. Βασιζόμενοι στις γνώσεις σχετικά με το περιοδικό πίνακα και την περιοδική τάση που παρουσιάζουν τα στοιχεία να επιλέξετε κατάλληλο μέταλλο που θα μπορούσε να αποτελέσει εναλλακτική λύση. Να υποστηρίξετε την επιλογή αυτή στηριζόμενοι στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των στοιχείων που προτείνετε.

Απαντήσεις στις ασκήσεις

25. Λ, Λ, Σ, Σ, Σ

31. α. Λ β. Σ γ. Σ δ. Λ

33. α.1*s* (1, 0, 0)
β.3p_x (3,1,1)
γ. 2p_z (2,1,0)
δ.2s (2,0,0)
ε.3s (3,0,0)

34. δ

35. α, γ, δ, στ

36. 2p_y, 3*s*, 4p_x

37. 1, 3, 5, 7

38. (3, 1,-1, ±1/2)
(3, 1, 0, ±1/2)
(3, 1, 1, ±1/2)

39. γ

40. 5s , 4d, 6s , 4f, , 5d

41. δ

42. γ

45. α.1s^2, β.1s^2 2$s^2$2p^3
γ.1s^2 2$s^2$2p^6 3s^1
δ. [Ar] 3d^{10}4$s^2$4p^3
ε. [Ne] 3$s^2$3p^5

46. 1s^2 2$s^2$2p^2
(1, 0, 0, +1/2)
(1, 0, 0, -1/2)
(2, 0, 0, +1/2)
(2, 0, 0, -1/2)
(2, 1, 1, -1/2)
(2, 1, 0, -1/2)

47. οι α, ζ δεν υπακούουν στον Pauli και β, δ, ε στο Hund.

51. $_{17}$Cl (3η περίοδος, τομέας p)
$_{22}$Ti (4η περ., τομ. d)
$_{36}$Kr(4η περ., τομ. p)
$_{58}$Ce (6η περ., τομ. f)

52. V, Co, Zr

53. $_{24}$B, $_{41}$Ω

58. α. Σ β. Λ γ. Σ δ. Λ

59. Na, Rb, Rb

60. Περισσότερη ενέργεια χρειάζεται για να απομακρυνθεί ένα 1s e^- από ότι ένα 2s e^-.

61. Με πρόσληψη 1 e^- το άτομο του F αποκτά δομή ευγενούς αερίου Με πρόσληψη 1 e^- από το άτομο του Ne φεύγει από τη δομή ευγενούς αερίου

70. β

71. δ

72. γ

74. 3*p* < 3*d* < 4*s*

75. ΙΙΑ

76. Ο διεγερμένο, Br σε θεμελιώδη κατάσταση, P διεγερμένο, In σε θεμελιώδη κατάσταση.

77. α. $_7N^{3-}$ β. Ca^{2+} γ. Fe^{2+}

78. Γραμμικό

79. α. Α, β. Ζ, γ. Ε, δ. Δ, ε. Γ, στ. Ε, ζ. Κ

80.Α

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ

1-23. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

24. $\Delta E = E_4 - E_2 = \dfrac{-2{,}18\cdot 10^{-18}}{4^2}\,\text{J} - \left(\dfrac{-2{,}18\cdot 10^{-18}}{2^2}\right) = \dfrac{3\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}}{16}\,\text{J}$

και $\nu = \dfrac{\Delta E}{h} = \dfrac{3\cdot 2{,}18\cdot 10^{-18}}{16.6{,}63\cdot 10^{-34}}\,\text{s}^{-1} = 6{,}17\cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$

25. Απαντάμε εύκολα, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

26. Για να σχηματιστεί ένα άτομο Ag χρειάζεται ενέργεια

$E = \dfrac{310\ \text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{6{,}02\cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 5{,}149\cdot 10^{-19}\ \text{J}$ και από τη σχέση

$E = h\nu \Rightarrow \nu = \dfrac{\text{E}}{\text{h}} = \dfrac{5{,}149\cdot 10^{-19}\ \text{J}}{6{,}63\cdot 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}} = 7{,}77\cdot 10^{14}\ \text{s}^{-1}$

27. Από τη σχέση $\lambda = \dfrac{h}{mu}$ υπολογίζουμε

$\lambda = \dfrac{6{,}63\cdot 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{9\cdot 10^{-31}\ \text{kg}\ 6\cdot 10^{6}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1{,}23\cdot 10^{-10}\ \text{m}.$

28. Για την απάντηση, διαβάστε προσεκτικά τη θεωρία.

29. Είναι εύκολο αν μελετήσουμε τη θεωρία να αντιστοιχίσουμε:
Bohr → κυκλική καθορισμένη τροχιά
de Broglie → κυματική θεωρία της ύλης
Heisenberg → αρχή της αβεβαιότητας
Schrödinger → κυματική εξίσωση

30. Συμπληρώνουμε εύκολα τα κενά, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

31. (α) Λ: έχουν κοινό τον n
(β) Σ
(γ) Σ
(δ) Λ: έχουν δύο διαφορετικές τετράδες (1,0,0,+½) και (1,0,0,–½).

32. $1s \rightarrow (1,0)$
$2s \rightarrow (2,0)$
$2p \rightarrow (2,1)$
$3d \rightarrow (3,2)$
$4f \rightarrow (4,3)$
$3p \rightarrow (3,1)$

33. Προφανώς τα α, δ, ε είναι τροχιακά s και μάλιστα το α $\rightarrow 1s$, το δ $\rightarrow 2s$, το ε $\rightarrow 3s$, τα β και γ είναι τροχιακά p και μάλιστα το γ $\rightarrow 2p_z$ και το β $\rightarrow 3p_x$.

34. Η σωστή απάντηση είναι η δ.

35. α. (1,0,0,+½) ηλεκτρόνιο τροχιακού $1s$
β. (1,1,1,–½) όχι για $n = 1 \rightarrow l = 0$
γ. (2,0,0,+½) ηλεκτρόνιο τροχιακού $2s$
δ. (2,1,–1,+½) ηλεκτρόνιο τροχιακού $2p$
ε. (2,0,1,+½) όχι για $l = 0 \rightarrow m_l = 0$
στ. (3,2,–2,–½) ηλεκτρόνιο υποστιβάδας $3d$

36. α. $2p_y$ β. $3s$ γ. $4p_x$

37. Η $4s$ έχει 1 τροχιακό.
Η $4p$ έχει 3 τροχιακά.
Η $6d$ έχει 5 τροχιακά.
Η $5f$ έχει 7 τροχιακά.

38. Για $3p_x$: (3,1,1,+½) (3,1,1,–½)

39. Με βάση τον πίνακα της σελίδας 15 (βλ. θεωρίας) η ηλεκτρονιακή δομή του Fe είναι η γ.

40. Με βάση τον πίνακα της σελίδας 15 η σειρά που θα πληρωθούν τα τροχιακά είναι: 5*s*, 4*d*, 6*s*, 4*f*, 5*d*.

41. Χρησιμοποιώντας τον πίνακα της σελίδας 15 βρίσκουμε ότι η σωστή δομή για το $_{25}$Mn είναι η δ.

42. Στηριζόμενος στον κανόνα του Hund βρίσκουμε ότι η σωστή δομή του $_7$N είναι η γ.

43. $_5$B $[1s^2\ 2s^2\ 2p^1]$
$_{11}$Na $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1]$
$_{18}$Ar $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6]$
$_{16}$S $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4]$

44. $_{20}Ca^{2+}$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6]$
$_{19}K^+$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6]$
$_{35}Br^-$ $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$

45. α. $1s^2$
β. $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$
γ. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
δ. [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$
ε. [Ne] $3s^2\ 3p^5$

46. $_6$C $[1s^2\ 2s^2\ 2p^1{}_x\ 2p^1{}_y]$
$\left.\begin{matrix}1, 0, 0, +½\\ 1, 0, 0, –½\end{matrix}\right\}$ $1s^2$
$\left.\begin{matrix}2, 0, 0, +½\\ 2, 0, 0, –½\end{matrix}\right\}$ $2s^2$
$\left.\begin{matrix}2, 1, 1, +½\\ 2, 1, 0, +½\end{matrix}\right\}$ $2p_x\ 2p_y\ 2p_z$ (στα 2 εκ των 3)

47. Η α παραβιάζει την απαγορευτική αρχή του Pauli $\underline{\uparrow\uparrow}$
Η β παραβιάζει τον κανόνα του Hund.
Η γ δεν παραβιάζει.
Η δ παραβιάζει τον κανόνα του Hund.
Η ε παραβιάζει τον κανόνα του Hund.
Η ζ παραβιάζει την απαγορευτική αρχή του Pauli.

48. 1A → 1
IIIB → 3
VB → 5
VIIIA → 18

49. IA → αλκάλια
IIA → αλκαλικές γαίες
VIIA → αλογόνα
VIIIA → ευγενή αέρια

50. Απαντάμε εύκολα, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

51. $_{17}Cl$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5]$
Επειδή τα ηλεκτρόνια βρίσκονται σε 3 στιβάδες ανήκει στην $3^η$ περίοδο και επειδή το τελευταίο ηλεκτρόνιο κατά τη δόμηση εισήλθε στην υποστιβάδα *p* ανήκει στον τομέα *p*.
Αντίστοιχα βρίσκουμε ότι:
$_{22}Ti$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2]$ $4^η$ περίοδος – τομέας *d*
$_{36}Kr$ $4^η$ περίοδος – τομέας *p*
$_{58}Ce$ $6^η$ περίοδος – τομέας *f*

52. Ανήκουν στα στοιχεία μετάπτωσης τα:
$_{23}V$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{3d^3}\ 4s^2]$
$_{27}Co$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{3d^7}\ 4s^2]$
$_{40}Zr$ $[1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ \underline{4d^2}\ 5s^2]$

53. Έγχρωμες ενώσεις σχηματίζουν τα στοιχεία μετάπτωσης και από τα Α, Β, Γ, Δ είναι το $_{24}B$.

Σύμπλοκα ιόντα σχηματίζουν τα στοιχεία μετάπτωσης και από τα Χ, Ψ, Ω, Τ είναι το $_{41}\Omega$.

54. Ελαφρά κίτρινο αέριο που αντιδρά με το νερό → F_2
Μεταλλοειδές σκληρό με υψηλό σ.π. → B
Αέριο άχρωμο, άγευστο → N_2
Μέταλλο πιο δραστικό από το Fe, το οποίο δε διαβρώνεται στον αέρα → Al
Μαλακό μέταλλο → Na

55. Na → 1,54 Å
Cl → 0,99 Å
K → 2,27 Å
Rb → 2,48 Å
Το Cl όπως φαίνεται από τη θέση του στον Π. Π. έχει τη μικρότερη ακτίνα και το Rb τη μεγαλύτερη ακτίνα.

56. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

57. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

58. α. Σωστό, γιατί ανήκουν στην ίδια περίοδο και το $_9F$ είναι δεξιότερα του $_3Li$.
β. Λάθος, γιατί ανήκουν στην ίδια ομάδα και το $_{11}Na$ είναι πιο κάτω από το $_3Li$.
γ. Σωστό, γιατί ανήκουν στην ίδια ομάδα και το $_{19}K$ είναι πιο κάτω από το $_3Li$.
δ. Λάθος, γιατί ανήκουν στην ίδια περίοδο και το $_9F$ είναι δεξιότερα από το $_3Li$.

59. Μελετώντας τη θεωρία βλέπουμε ότι για τα δύο στοιχεία που ανήκουν στην ίδια ομάδα:
- Μικρότερη ακτίνα έχει το $_{11}Na$ που είναι πιο πάνω.
- Μικρότερη ενέργεια ιοντισμού έχει το $_{37}Rb$ που είναι πιο κάτω.

- Μεγαλύτερη ηλεκτροθετικότητα έχει το $_{37}Rb$ που είναι πιο κάτω.

60. Γιατί η απομάκρυνση του δεύτερου ηλεκτρονίου από το $_3Li$ (2,1) γίνεται από το $_3Li^+$ (2) που είναι πολύ πιο σταθερό γιατί έχει δομή ευγενούς αερίου, ενώ από το $_4Be$ (2,2) γίνεται από το $_4Be^+$ (2,1) που δεν είναι τόσο σταθερό όσο το $_3Li^+$ (2).

61. Το F έχει τη διάθεση να παίρνει ηλεκτρόνιο και η ηλεκτρονιοσυγγένειά του είναι αρνητική ($\Delta H < 0$).
Στο Ne και όλα τα ευγενή αέρια πρέπει να προσφέρουμε ενέργεια για να πάρει ηλεκτρόνιο και η ηλεκτρονοσυγγένειά του είναι θετική
($\Delta H > 0$).

62. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

63. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

64. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

65. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

66. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

67. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

68. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

69. (ηλεκτρονιακοί τύποι)

70. Από τη θεωρία VSEPR προβλέπουμε ότι γραμμικό είναι το β. $BeCl_2$.

71. Επίπεδο είναι το BCl_3.

72. Σχήμα κανονικού τετραέδρου έχει το γ. CBr_4.

73. Από την εκφώνηση προκύπτει ότι:

$Fe^{14+} + e^- \rightarrow Fe^{13+}$ $\Delta H = -3{,}5 \cdot 10^7$ J

Η ενέργεια που ελευθερώνεται θεωρούμε ότι είναι η μέση κινητική ενέργεια 1 mol $Fe^{13+}(g)$ και από τη σχέση:

$$E = \frac{3}{2}RT \Rightarrow T = \frac{2E}{3R} = \frac{2 \cdot 3{,}5 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \cdot 8{,}314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2{,}8 \cdot 10^6 \text{ K}$$

74. α. $4s$ β. $3d$ γ. $3d$ δ. $3p$

$3p < 4s < 3d$ (Τα δύο ηλεκτρόνια της $3d$ έχουν την ίδια ενέργεια).

75. Από τις τιμές φαίνεται ότι ανήκει στην ΙΙΑ ομάδα του περιοδικού πίνακα, γιατί μεταξύ E_{i2} και E_{i3} η διαφορά είναι πολύ μεγάλη.

76. α. [He] $2s^1\ 2p^5$ διεγερμένο, θεμελιώδης κατάσταση: [He] $2s^2\ 2p^4 \rightarrow {}_8O$.

β. [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$ μη διεγερμένο $\rightarrow {}_{35}Br$

γ. [Ne] $3s^2\ 3p^2\ 4s^1$ διεγερμένο, θεμελιώδης κατάσταση: [Ne] $3s^2\ 3p^3 \rightarrow {}_{15}P$

δ. [Kr] $5s^2\ 4d^{10}\ 5p^1$ μη διεγερμένο $\rightarrow {}_{49}In$

77. α. Το ιόν ${}_7N^{3-}$ (2,8) και το ιόν ${}_9F^-$ (2,8) είναι ισοηλεκτρονιακά. Το ιόν N^{3-} έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το F^- γιατί έχει λιγότερα πρωτόνια.

β. Τα Ca και το Mg ανήκουν στην ίδια ομάδα (ΙΙΑ) του περιοδικού πίνακα. Το ιόν Ca^{2+} έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το ιόν Mg^{2+} επειδή τα ηλεκτρόνια σθένους του ανήκουν στην $4s$ υποστιβάδα ενώ του Mg ανήκουν στην $3s$.

γ. Και τα δύο ιόντα έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων (26) αλλά το Fe^{2+} έχει ένα ηλεκτρόνιο περισσότερο από το ιόν Fe^{3+} και η άπωση μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη, άρα το Fe^{2+} έχει μεγαλύτερο μέγεθος.

78. α. ${}_8A$ [$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$] $2^η$ περίοδος, τομέας p

${}_6B$ [$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$] $2^η$ περίοδος, τομέας p

β. (ηλεκτρονιακός τύπος)
γ. Γραμμικό

79. α. Στοιχείο που ανήκει στα αλκάλια (I_A ομάδα) → Β
β. Στοιχείο που ανήκει στα αλογόνα (VII_A ομάδα) → Ζ
γ. Στοιχείο III_A ομάδας → Η
δ. Στοιχείο μετάπτωσης → Δ
ε. Στοιχείο II_A ομάδας → Γ
στ. Στοιχείο III_A ομάδας, το λιγότερο θετικό → Ε
ζ. Προφανώς το Κ.

80. 1. Σωστό, γιατί το BF_3 είναι επίπεδο μόριο.
2. Σωστό, όπως προβλέπεται από τη θεωρία VSEPR.
3. Σωστό, όπως προβλέπεται από τη γεωμετρία του μορίου.
4. Λάθος, γιατί το Β δεν αποκτά οκτάδα.
Άρα σωστά 1, 2, 3, Α.

81. Τα μόρια β και δ λόγω συμμετρίας είναι μη πολικά και το α φαίνεται ότι έχει μεγαλύτερη πολικότητα από το γ ($\beta = \delta < \gamma < \alpha$)

2

ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

2.1. Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος
2.2. Εντροπία, δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος και χημικές αντιδράσεις
2.3 Ελεύθερη ενέργεια, χημικές αντιδράσεις και ισορροπία
2.4 Εφαρμογές των θερμοδυναμικών νόμων για την εξήγηση διαφόρων φαινομένων της καθημερινής ζωής
Ερωτήσεις - Προβλήματα

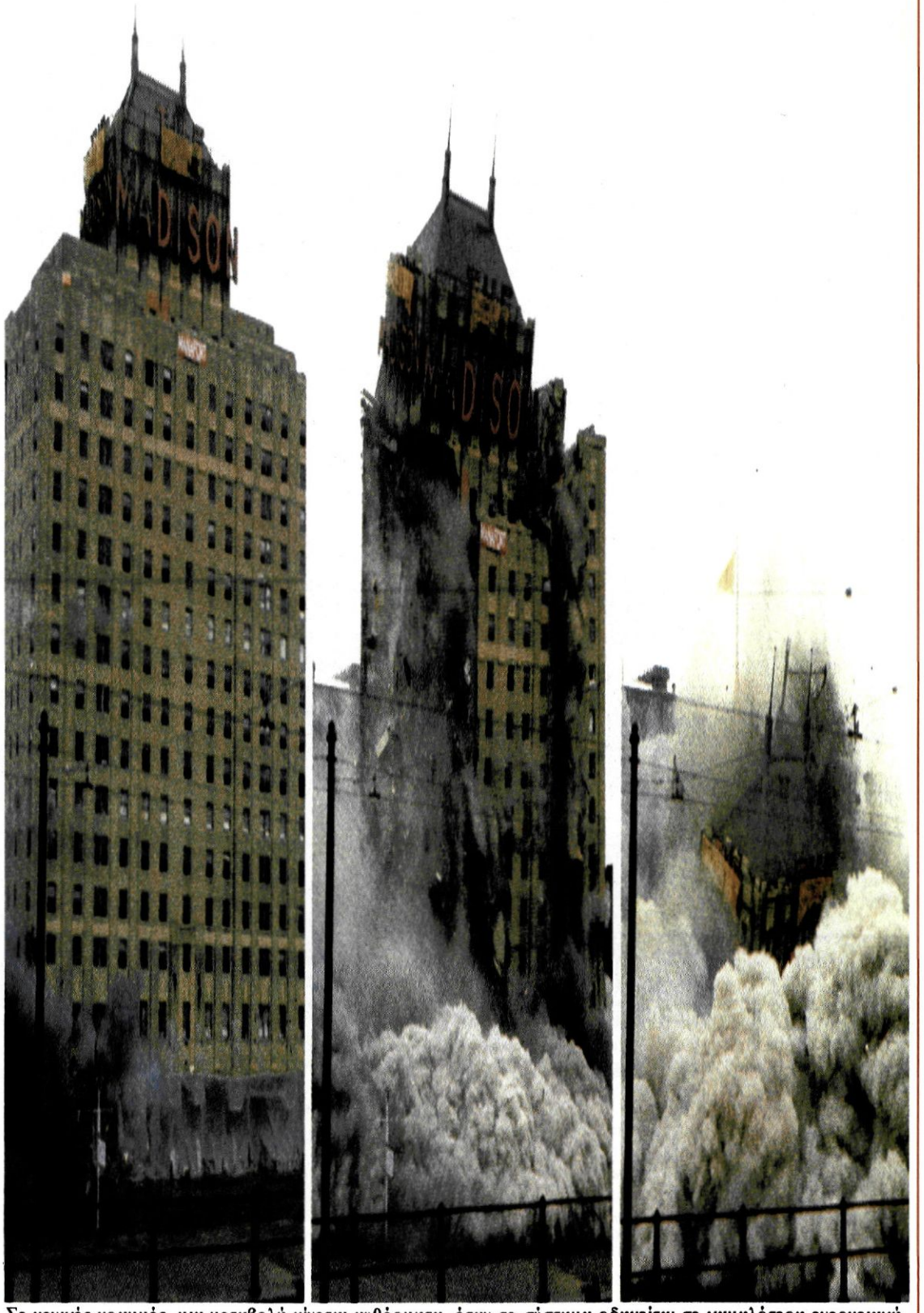
«Στο τεράστιο εργοστάσιο της Φύσεως η Αρχή της Εντροπίας διαδραματίζει ρόλο διευθυντού, διότι υπαγορεύει τον τρόπο και τη μέθοδο ολόκληρης της επιχειρήσεως, ενώ η Αρχή της Ενέργειας απλώς χρησιμεύει στην τήρηση των λογιστικών βιβλίων και δίνει ισολογισμό των χρεώσεων και πιστώσεων»

R. Emden

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να αναφέρεις τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο και να τον εφαρμόζεις σε αντιδράσεις που γίνονται υπό σταθερό όγκο ή γίνονται υπό σταθερή πίεση. Να γράφεις τη σχέση μεταξύ της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας (ΔU) και της μεταβολής της ενθαλπίας (ΔH).
- Να εξηγείς τι είναι εντροπία (S) και να αναφέρεις το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Να συνδέεις την εντροπία ενός συστήματος με τη φυσική κατάσταση αυτού. Να προβλέπεις το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας (ΔS) σε ορισμένες φυσικές ή χημικές μεταβολές. Να υπολογίζεις τη μεταβολή της εντροπίας μιας αντίδρασης (ΔS), αν γνωρίζεις την εντροπία καθενός αντιδρώντος και προϊόντος.
- Να ορίζεις τι είναι ελεύθερη ενέργεια (G). Να συνδέεις τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG), με τις μεταβολές ενθαλπίας (ΔH) και τις μεταβολές εντροπίας (ΔS). Να υπολογίζεις τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG) μιας αντίδρασης, αν γνωρίζεις τις μεταβολές (ΔG) καθενός αντιδρώντος και προϊόντος.
- Να προσδιορίζεις το πρόσημο του ΔG μιας αντίδρασης, αν γνωρίζεις το πρόσημο των ΔH και ΔS και τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Να προβλέπεις με βάση το πρόσημο της μεταβολής ΔG, αν μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι.
- Να συνδέεις τη τιμή της ΔG με τη θερμοδυναμική σταθερότητα μιας ένωσης, με το χρήσιμο έργο που μπορεί να παράγει ένα χημικό σύστημα και τη σύσταση ενός αντιδρώντος μίγματος.
- Να εξηγείς διάφορα φαινόμενα της καθημερινής ζωής με τη βοήθεια των νόμων της θερμοδυναμικής π.χ. στη βιολογία, στη βιομηχανία, στην οικοδομική, οικονομία κλπ.



Σε γενικές γραμμές, μια μεταβολή γίνεται αυθόρμητα, όταν το σύστημα οδηγείται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη ($\Delta H<0$) και το μέτρο της αταξίας του συστήματος αυξάνει ($\Delta S>0$) ή καλύτερα όταν $\Delta H-T\Delta S<0$. Η κατάρρευση πολυώροφου κτιρίου με τη βοήθεια εκρηκτικών, στρατηγικά τοποθετημένων στο ισόγειο, μπορεί να ερμηνευθεί με βάση τις αρχές της θερμοδυναμικής. Από τη στιγμή της πυροδότησης του εκρηκτικού μηχανισμού όλα συνηγορούν υπέρ της πτώσης του κτιρίου. Τόσο το $\Delta H<0$ (κατεβαίνει η δυναμική ενέργεια του συστήματος), όσο και το $\Delta S>0$ (αυξάνει το μέτρο της αταξίας του συστήματος, καθώς από ένα οργανωμένο κτιριακό συγκρότημα καταλήγουμε σ' ένα σωρό πέτρες τούβλα και άλλα οικοδομικά υλικά).

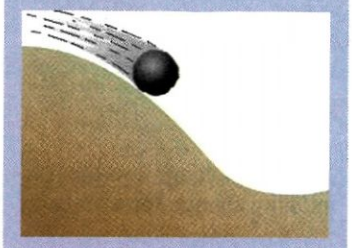
2 ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

Εισαγωγή

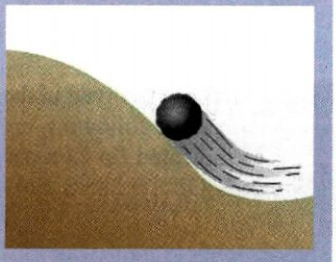
Η Θερμοδυναμική μελετά τις ενεργειακές μετατροπές που συνοδεύουν τα φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Κλάδος αυτής είναι η Χημική Θερμοδυναμική που εστιάζεται στις χημικές αντιδράσεις. Η Θερμοχημεία, που μελετήσαμε στη Β΄ Λυκείου, αποτελεί μέρος αυτής και η ενθαλπία χαρακτηρίζεται ως ένα βασικό θερμοδυναμικό μέγεθος. Η θερμοδυναμική στηριζόμενη στους αντίστοιχους νόμους και χωρίς να αναφέρεται στην ατομική ή μοριακή σύσταση της ύλης, δίνει απάντηση στα εξής ερωτήματα:

1. Πότε μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα;
2. Πόσο μπορεί να προχωρήσει μια αντίδραση, ποια δηλαδή είναι η θέση χημικής ισορροπίας;
3. Ποιες ενεργειακές μεταβολές συνοδεύουν την αντίδραση;

Ωστόσο, το αδύνατο σημείο της θερμοδυναμικής είναι ότι δε θίγει καθόλου το θέμα του χρόνου. Αυτό αποτελεί αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής. Έτσι, υπάρχουν αυθόρμητες αντιδράσεις εξαιρετικά αργές, που θεωρούνται πρακτικά αδύνατες.



Αυθόρμητη μεταβολή.



Μη αυθόρμητη μεταβολή.

• **Αυθόρμητη μεταβολή**
Είναι μια μεταβολή που γίνεται από μόνη της χωρίς εξωτερική επίδραση, όπως π.χ. η πτώση μιας πέτρας από υψηλότερο σε χαμηλότερο σημείο, ή η ψύξη ενός υπέρθερμου μετάλλου κλπ.

2.1 Πρώτος Θερμοδυναμικός νόμος

Πριν προχωρήσουμε στη διατύπωση των θερμοδυναμικών νόμων, είναι απαραίτητο να δώσουμε τους παρακάτω ορισμούς:

Σύστημα: είναι η ουσία ή το μίγμα ουσιών που μελετάμε.

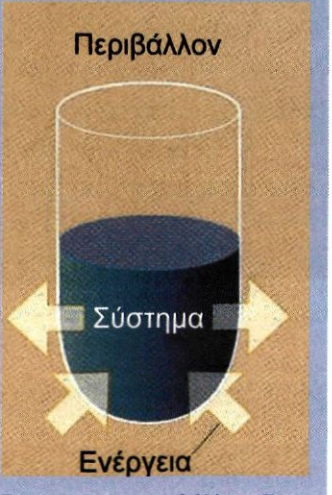
Περιβάλλον: είναι οτιδήποτε άλλο εκτός από το σύστημα. π.χ. αν μελετάμε ποσότητα 3 mol CO_2 που περιέχονται σ' ένα δοχείο, τότε σύστημα είναι τα 3 mol CO_2.

Αναφέρονται 3 τύποι συστημάτων:

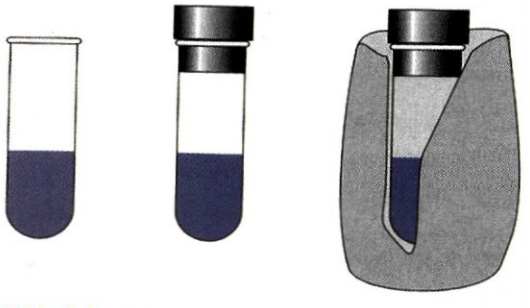
Το ανοικτό σύστημα: είναι το σύστημα που ανταλλάσσει ύλη και ενέργεια με το περιβάλλον.

Το κλειστό σύστημα: είναι αυτό που ανταλλάσσει ενέργεια αλλά όχι ύλη με το περιβάλλον.

Το αδιαβατικό κλειστό ή απομονωμένο σύστημα: το σύστημα αυτό δεν ανταλλάσσει ούτε ύλη ούτε ενέργεια με το περιβάλλον.

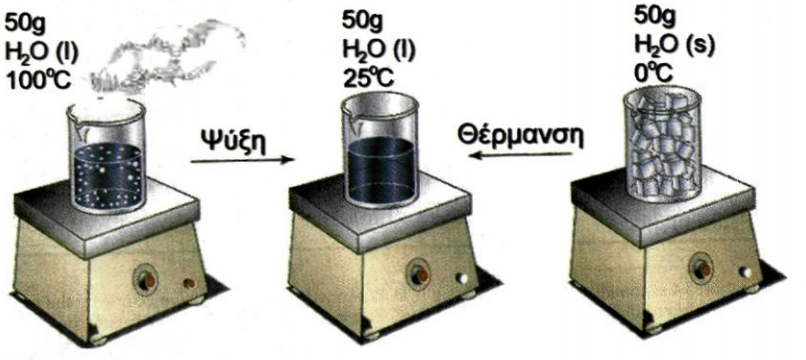


Σύστημα και περιβάλλον. Συνήθως αναφερόμαστε σε κλειστά συστήματα, όπου γίνεται ανταλλαγή ενέργειας αλλά όχι ύλης με το περιβάλλον.



ΣΧΗΜΑ 2.1 Διάφοροι τύποι συστημάτων από αριστερά προς τα δεξιά: ανοικτό, κλειστό, αδιαβατικό κλειστό.

Κάθε σύστημα περιέχει ορισμένο ποσό ενέργειας που *ονομάζεται* ***εσωτερική ενέργεια*** (*U*). Αυτή αντιπροσωπεύει την ολική ενέργεια, κινητική και δυναμική, όλων των σωματιδίων που υπάρχουν στο σύστημα (ατόμων, μορίων, ιόντων, υποατομικών σωματιδίων). Η εσωτερική ενέργεια, όπως η ενθαλπία (Κεφάλαιο 2 - θερμοχημεία, Β΄ Λυκείου), είναι ***καταστατική ιδιότητα (ή καταστατική συνάρτηση).*** Δηλαδή, η τιμή της εξαρτάται μόνο από την ποσότητα και τις συνθήκες στις οποίες βρίσκεται το σύστημα και όχι από τον τρόπο με το οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή. Τέλος να παρατηρήσουμε, ότι η τιμή της εσωτερικής ενέργειας *U* ενός συστήματος δεν μπορεί να υπολογιστεί. Εκείνο που μπορεί να μετρηθεί, με τη βοήθεια της θερμοδυναμικής είναι το ΔU, δηλαδή, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.



ΣΧΗΜΑ 2.2 Η εσωτερική ενέργεια $H_2O(l)$ μάζας 50 g στους 25 °C είναι ανεξάρτητη από το δρόμο που ακολουθεί το σύστημα για να φτάσει στην κατάσταση αυτή (καταστατική ιδιότητα).

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος ή πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα εκφράζει την αρχή διατήρησης ενέργειας. Σύμφωνα με την αρχή αυτή η ενέργεια μεταβιβάζεται και μετασχηματίζεται, αλλά δε δημιουργείται ούτε καταστρέφεται. Δηλαδή ενέργεια μπορεί να ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, αλλά η ***ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή.***

Σύμφωνα με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο η εσωτερική ενέργεια ενός απομονωμένου συστήματος είναι σταθερή. Αν έχουμε δηλαδή ένα κλειστό σύστημα, που δεν ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον, τότε η εσωτερική του ενέργεια είναι σταθερή. Δηλαδή,

1ος Θερμοδυναμικός νόμος (απομονωμένο σύστημα)	U = σταθερή ή $\Delta U = 0$

Ωστόσο, η εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος μπορεί να μεταβληθεί αν το σύστημα :

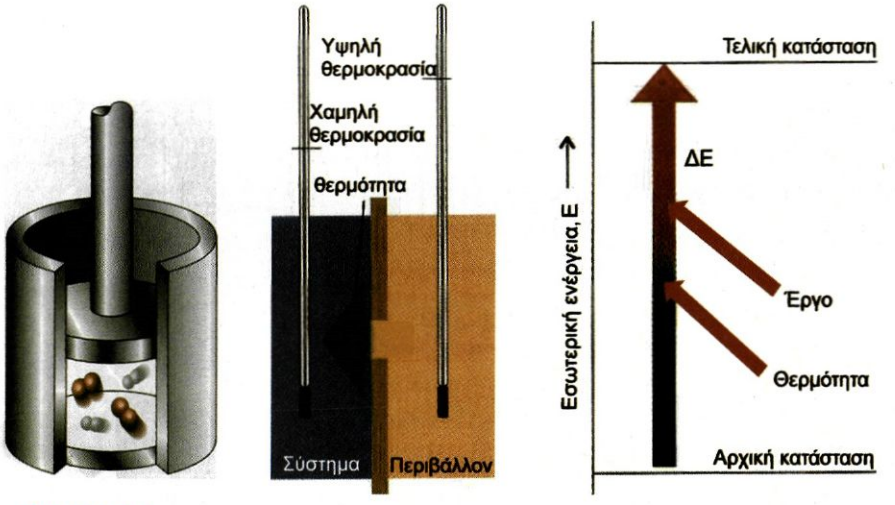
α. ανταλλάξει ενέργεια μέσω έργου με το περιβάλλον

β. ανταλλάξει θερμότητα με το περιβάλλον.

Να σημειώσουμε, ότι η θερμότητα και το έργο είναι δύο μορφές ενέργειας που μεταβιβάζονται από το περιβάλλον στο σύστημα και αντί-

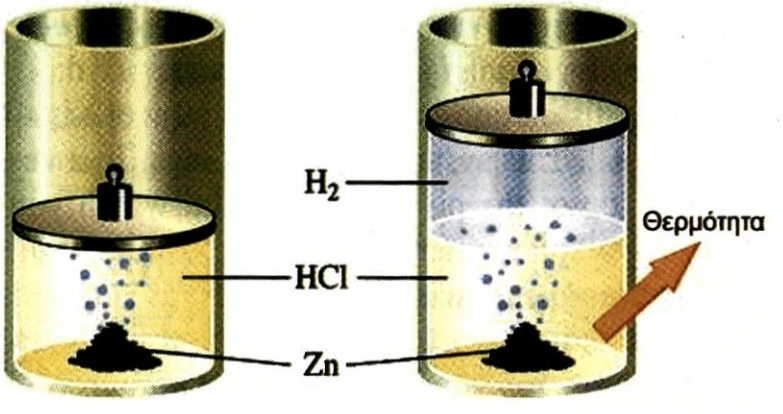
στροφα. Δηλαδή δεν μπορούμε να πούμε ότι ένα σύστημα έχει θερμότητα ή ότι έχει έργο.

Ας πάρουμε ένα σύστημα π.χ. ένα αέριο σε κυλινδρικό δοχείο. Το σύστημα αυτό μπορεί να πάρει ενέργεια μέσω έργου, όταν συμπιέζεται ή ακόμα να πάρει ενέργεια υπό μορφή θερμότητας από το περιβάλλον, όταν θερμαίνεται. Και στις δύο περιπτώσεις έχουμε αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, όπως σχηματικά παρουσιάζεται παρακάτω:



ΣΧΗΜΑ 2.3 Το σύστημα μπορεί να πάρει ενέργεια υπό μορφή έργου (συμπίεση), ή υπό μορφή θερμότητας (θέρμανση), οπότε η εσωτερική του ενέργεια αυξάνεται.

Αντίστροφα, ένα σύστημα μπορεί να παράγει ενέργεια, όπως π.χ. όταν αντιδρά Zn με διάλυμα HCl. Στην περίπτωση αυτή το παραγόμενο αέριο προκαλεί εκτόνωση του εμβόλου, ενώ παράλληλα εκλύεται θερμότητα (η αντίδραση είναι εξώθερμη).



ΣΧΗΜΑ 2.4 Το σύστημα δίνει ενέργεια υπό μορφή έργου (εκτόνωση) και υπό μορφή θερμότητας, οπότε η εσωτερική του ενέργεια μειώνεται.

Μια άλλη έκφραση του πρώτου νόμου της θερμοδυναμικής όταν το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια με το περιβάλλον, είναι η παρακάτω:

1ος Θερμοδυναμικός νόμος (κλειστό σύστημα)	$\Delta U = q + w$

όπου,

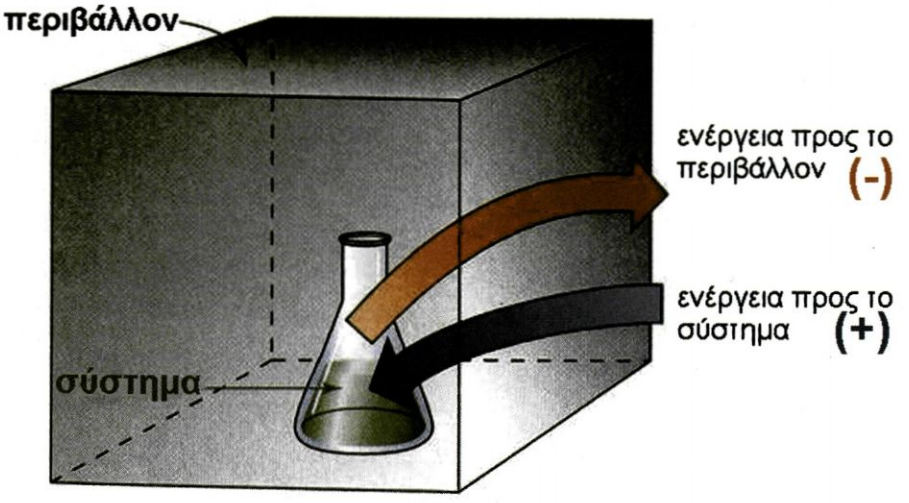
$\Delta U = U_{\text{τελικό}} - U_{\text{αρχικό}}$, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

q : το ποσό της θερμότητας που ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος.

w : η ενέργεια που ανταλλάσσεται μέσω έργου μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντος.

Τα πρόσημα που δίνονται στη θερμότητα q και το έργο w, ακολουθούν τους εξής κανόνες:

- προσφορά θερμότητας στο σύστημα (π.χ. ενδόθερμη αντίδραση) ⇒ $q>0$
- προσφορά ενέργειας στο σύστημα μέσω έργου (π.χ. συμπίεση) ⇒ $w>0$
- αποβολή θερμότητας από το σύστημα (π.χ. εξώθερμη αντίδραση) ⇒ $q<0$
- αποβολή ενέργειας από το σύστημα μέσω έργου (π.χ. εκτόνωση) ⇒ $w<0$

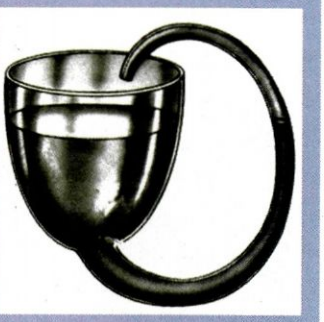


ΣΧΗΜΑ 2.5 Διαγραμματική απεικόνιση του πρόσημου που δίνεται στην ενέργεια, όταν αποβάλλεται (-) ή απορροφάται από το σύστημα (+).

Παράδειγμα 2.1

Αέριο, που βρίσκεται σε κλειστό δοχείο, συμπιέζεται και θερμαίνεται. Η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα μέσω έργου είναι $w = +20$ kJ και

• Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος αντιστοιχεί, σε μια κοινή αλήθεια. Η ενέργεια δεν μπορεί να δημιουργηθεί από το τίποτα, ούτε βέβαια να καταστραφεί. Από καταβολής κόσμου, η ενέργεια παραμένει σταθερή.



Διάταξη ενός αεικίνητου. Ο εφευρέτης του πίστευε, ότι το βάρος του υγρού μέσα στο δοχείο θα εξασφάλιζε συνεχή ροή μέσα στο στενό σωλήνα. Πολλοί γοητεύτηκαν με την ιδέα της κατασκευής μιας αεικίνητης μηχανής, όμως είχαν να αντιμετωπισουν τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο.

Είναι δυνατό να παρακάμψεις την αρχή διατήρησης ενέργειας, όπως μερικοί ισχυρίζονται;

Η αλήθεια είναι ότι ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος έχει επαληθευτεί πειραματικά με απόκλιση $1:10^{15}$. Πόσο μικρή είναι η απόκλιση αυτή; Είναι όση αυτή ενός δακτυλογράφου, που γράφει 100 λέξεις το λεπτό, και σε 30 εκατομμύρια χρόνια κάνει ένα λάθος. Τέτοια είναι η απόκλιση. Γι' αυτό ισχυριζόμαστε, ότι ο νόμος διατήρησης της ενέργειας έχει καθολική ισχύ.

η θερμότητα q = +50 kJ. Να υπολογιστεί η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

ΛΥΣΗ

$\Delta U = q + w$ = +50 kJ + 20 kJ = +70 kJ

Δηλαδή η εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυξάνει κατά 70 kJ.

Παράδειγμα 2

Αέριο εκτονώνεται και δίνει ενέργεια μέσω έργου w = -20 kJ, ενώ συγχρόνως θερμαίνεται παίρνοντας θερμότητα q = +50 kJ Ποια είναι η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος ;

ΛΥΣΗ

$\Delta U = q + w$ = - 20 kJ + 50 kJ = +30 kJ.

Δηλαδή η εσωτερική ενέργεια του συστήματος αυξάνει κατά 30 kJ.

Εφαρμογή

Αέριο εκτονώνεται και δίνει ενέργεια μέσω έργου w = - 40 kJ, ενώ συγχρόνως θερμαίνεται παίρνοντας θερμότητα q = +30 kJ. Ποια είναι η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος;

ΔU = -10 kJ

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔU για αντιδράσεις που γίνονται υπό σταθερό όγκο

Αν μια χημική αντίδραση λάβει χώρα υπό σταθερό όγκο, τότε w = 0 και με βάση τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής έχουμε:

$$q_V = \Delta U$$

Δηλαδή, η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται, ισούται με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος. Να παρατηρήσουμε, ότι ο δείκτης v υποδηλώνει πως το φαινόμενο εξελλίσσεται υπό σταθερό όγκο, V = σταθερό. Επίσης η θερμότητα q_V μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια ενός θερμιδόμετρου, το οποίο έχει σταθερά και αδιαβατικά τοιχώματα (απομονωμένο σύστημα).

Μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔU για αντιδράσεις που γίνονται υπό σταθερή πίεση - Ενθαλπία - Σχέση ΔH και ΔU

Αν όμως η αντίδραση γίνει υπό σταθερή πίεση, π.χ. σε ανοικτό δοχείο, τότε το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται δεν ισούται με τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος, καθώς η παράμετρος έργο (w) συμμετέχει στο ισοζύγιο ενέργειας. Όταν μάλιστα το μόνο επιτρεπτό έργο είναι το έργο πίεσης - όγκου τότε το έργο που μπορεί να παράγει ή να καταναλώνει το σύστημα δίνεται από τη σχέση:

$$w = - P\Delta V$$

Το αρνητικό πρόσημο δείχνει, ότι η σχέση ακολουθεί τη σύμβαση που έγινε. Είναι, δηλαδή, θετικό το έργο που προσφέρεται στο σύστημα κατά τη συμπίεση ($\Delta V < 0$ και $w > 0$) και αρνητικό το έργο που απορροφάται από το σύστημα κατά την εκτόνωση ($\Delta V > 0$ και $w < 0$). Έτσι, ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος παίρνει τη μορφή :

$$q_P = \Delta U + P\Delta V$$

Με δεδομένο ότι οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται υπό σταθερή πίεση, μπορούμε να ορίσουμε μια νέα θερμοδυναμική συνάρτηση της οποίας η μεταβολή ισούται αριθμητικά με τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται σε μια χημική αντίδραση, υπό σταθερή πίεση. Η συνάρτηση αυτή είναι καταστατική, όπως η εσωτερική ενέργεια, ονομάζεται ***ενθαλπία (H) και ορίζεται ως το άθροισμα της εσωτερικής ενέργειας και του γινομένου πίεση - όγκου του συστήματος***. *Δηλαδή,*

$$H = U + PV$$

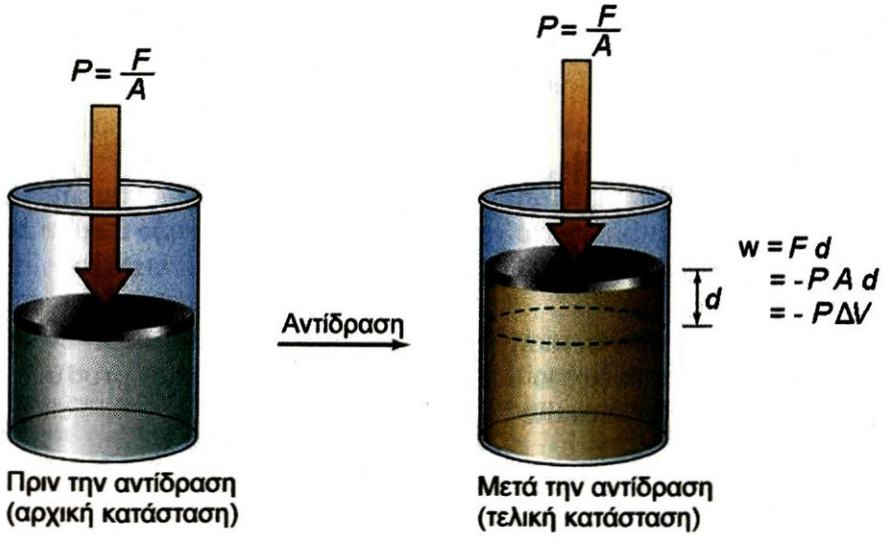
Η μεταβολή της ενθαλπίας υπό σταθερή πίεση είναι:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Οπότε,

$$q_P = \Delta H$$

Παρακάτω δίνεται σχηματικά, ο υπολογισμός παραγωγής έργου πίεσης – όγκου (εκτόνωση αερίου), σε μια αντίδραση που γίνεται υπό σταθερή πίεση.



ΣΧΗΜΑ 2.6 Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής έργου πίεσης - όγκου με εκτόνωση εμβόλου, σε μια αντίδραση που λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση.

Υπολογισμός ΔH^o αντίδρασης από τις ΔH^o σχηματισμού των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση

Είναι γνωστό από την ύλη της Β΄ Λυκείου ότι,

$\Delta H = \Sigma H_{\text{προϊόντων}} - \Sigma H_{\text{αντιδρώντων}}$

Αν $\Delta H<0$, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται εξώθερμη, ενώ αν $\Delta H>0$ η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

Η πρότυπη ενθαλπία ΔH^o μιας αντίδρασης, αναφέρεται σε πρότυπες καταστάσεις (25 °C, 1 atm, c =1M) και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta H^o_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma n \Delta H^o_{f\ \text{προϊόντων}} - \Sigma m \Delta H^o_{f\ \text{αντιδρώντων}}$$

Όπου, Σ συμβολίζει το άθροισμα και n, m οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα. ΔH^o_f είναι η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού, δηλαδή η μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH, για το σχηματισμό 1 mol της ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, σε πρότυπες καταστάσεις (βλέπε κεφάλαιο 2, Β΄ Λυκείου). Να θυμίσουμε επίσης, ότι η ΔH^o_f στοιχείου που βρίσκεται στη σταθερότερη μορφή του, λαμβάνεται συμβατικά ίση με μηδέν.

Τέλος, οι τιμές των ΔH^o_f διάφορων ουσιών, δίνονται σε μορφή πίνακα στο παράρτημα, στο τέλος του βιβλίου.

Παράδειγμα 2.3

Να υπολογιστεί η τιμή ΔH^o της αντίδρασης: $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$.
Δίνονται οι τιμές ΔH^o_f των ενώσεων, που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, $CO(g)$: -110,5 kJ mol^{-1}, $CO_2(g)$: -393,5 kJ mol^{-1}.

ΛΥΣΗ

$\Delta H^o_{\text{αντίδρασης}} = 2\Delta H^o_{CO_2} - 2\Delta H^o_{CO} - \Delta H^o_{O_2}$

$\Delta H^o_{\text{αντίδρασης}}$ = 2 mol (-393,5 kJ mol^{-1}) - 2 mol (-110,5 kJ mol^{-1}) - 0

$\Delta H^o_{\text{αντίδρασης}}$ = -787 kJ + 221 kJ = -566 kJ.

Εφαρμογή

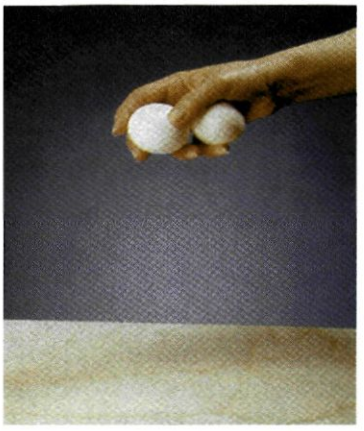
Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία ΔH^o της αντίδρασης:
$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$
Δίνονται οι τιμές ΔH^o_f των ενώσεων, που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, $CH_4(g)$: -75 kJ mol^{-1}, $H_2O(g)$: -242 kJmol^{-1}, $CO(g)$: -110 kJ mol^{-1}.

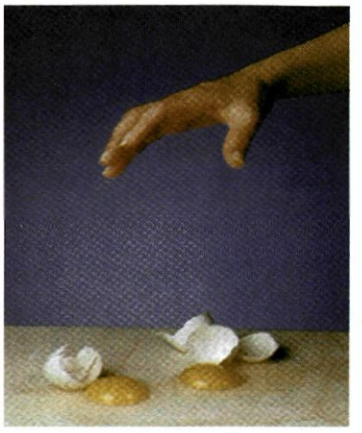
ΔH^o = + 207 kJ

2.2 Εντροπία, δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος και χημικές αντιδράσεις

Εντροπία

Είναι προφανές, ότι μια φυσική μεταβολή γίνεται αυθόρμητα, όταν το σύστημα μεταβαίνει από υψηλότερη σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα :





ΣΧΗΜΑ 2.7 Αυθόρμητη μεταβολή από αριστερά προς τα δεξιά (και ποτέ από δεξιά προς τα αριστερά), λόγω μετάβασης του συστήματος από υψηλή σε χαμηλή ενεργειακή στάθμη.

• Τη λέξη εντροπία έπλασε ο Γερμανός φυσικός Clausius, από τα εν- (περιεχόμενο) και -τροπία (από το τρέπειν, μετασχηματίζω) με πρόθεση να αποδώσει την έννοια του μετασχηματισμού της θερμότητας σε έργο. Η επιλογή των ελληνικών λέξεων έγινε με το σκεπτικό ότι «τα ονόματα των σημαντικών μεγεθών πρέπει να σημαίνουν το ίδιο πράγμα σε όλες τις ζωντανές γλώσσες»
Σήμερα η εντροπία χαρακτηρίζει το μέτρο της ενέργειας που δεν είναι διαθέσιμη να παράγει έργο σε θερμοδυναμικό σύστημα ή το μέτρο της αταξίας των δομικών μονάδων της ύλης ή κατ΄ επέκταση κάθε κατάσταση ή ροπή της κοινωνίας προς αταξία ή αποδιοργάνωση.

Με την ίδια λογική θα περίμενε κανείς μια χημική αντίδραση να γίνεται αυθόρμητα μόνο όταν το σύστημα οδηγείται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη. Όταν δηλαδή η αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H<0$). Πράγματι οι περισσότερες αυθόρμητες αντιδράσεις είναι εξώθερμες. Παράδειγμα φέρνουμε την οξείδωση σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) \quad \Delta H^o = -1650 \text{ kJ}$$

Η αντίδραση αυτή γίνεται αργά προς την κατεύθυνση μόνο του Fe_2O_3 με αποτέλεσμα να σκουριάσει όλη η ποσότητα του σιδήρου. Ας θεωρήσουμε τώρα την αντίθετη αντίδραση, δηλαδή τη μετατροπή του $Fe_2O_3(s)$ σε $Fe(s)$. Η αντίδραση αυτή αποτελεί τη βάση για τη βιομηχανική παραγωγή του σιδήρου από το μετάλλευμα αιματίτη (Fe_2O_3). Όμως, η αντίδραση αυτή, παρόλο που είναι δυνατή, επ' ουδενί δε γίνεται αυθόρμητα, γιατί έχει μεγάλο ενεργειακό κόστος.

ΣΧΗΜΑ 2.8 Το σκούριασμα του σιδήρου γίνεται αυθόρμητα, επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη. Η αντίστροφη αντίδραση δεν είναι αυθόρμητη.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε, ότι αν μια αντίδραση γίνεται αυθόρμητα σε ορισμένες συνθήκες, η αντίστροφη της δεν είναι αυθόρμητη στις συνθήκες αυτές. Δηλαδή, ***οι αυθόρμητες αντιδράσεις δεν είναι αντιστρεπτές.*** Επίσης οι αυθόρμητες δράσεις κατά κανόνα ελευθερώνουν ενέργεια, ενώ οι μη αυθόρμητες απορροφούν ενέργεια. Υπάρχουν όμως και κάποιες ενδόθερμες φυσικοχημικές δράσεις ($\Delta H>0$) που γίνονται αυθόρμητα. Ενδεικτικά αναφέρουμε:

1. τη διάλυση στερεού NH_4NO_3 στο H_2O

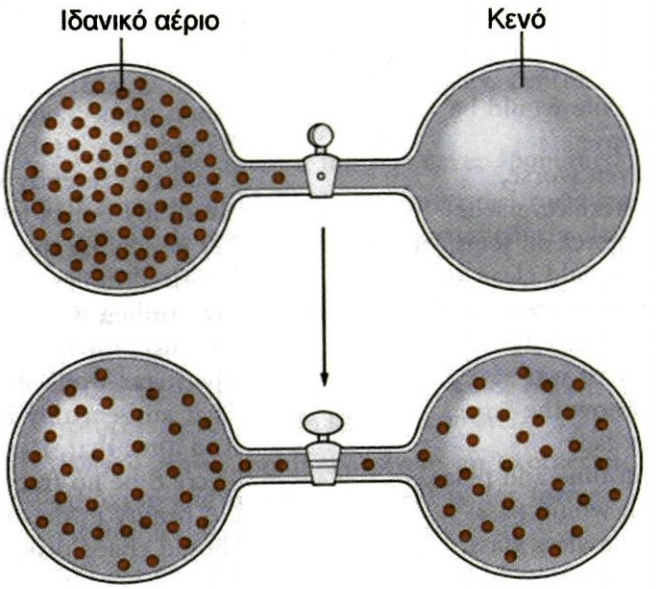
$NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) \quad \Delta H^o = +27{,}4$ kJ.

2. την εξαέρωση υγρού νερού σε ανοικτό δοχείο:

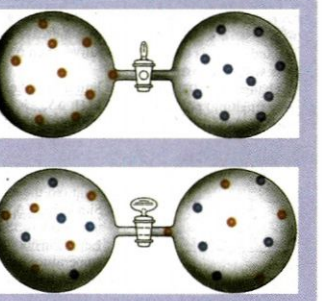
$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \quad \Delta H^o = +44{,}0$ kJ

Συνεπώς, η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) δεν μπορεί να αποτελέσει ασφαλές κριτήριο για το χαρακτηρισμό μιας αντίδρασης ως αυθόρμητης ή μη. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να αναζητηθεί μια άλλη καταλληλότερη θερμοδυναμική συνάρτηση.

Για να αντιληφθούμε καλύτερα την αληθινή αιτία μιας αυθόρμητης μεταβολής, ας παρακολουθήσουμε ένα αυθόρμητο φαινόμενο στο οποίο δεν παρατηρείται η παραμικρή μεταβολή στην ενέργεια του συστήματος. Ένα τέτοιο φαινόμενο είναι η εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου σε σταθερή θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο σχήμα:



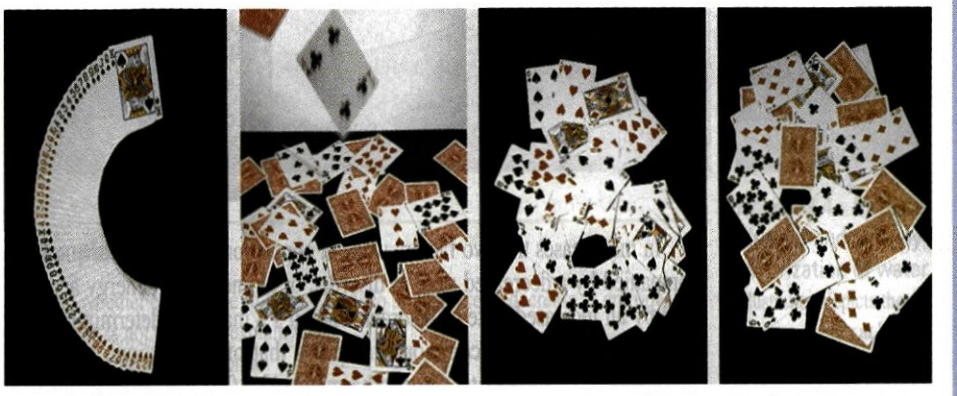
ΣΧΗΜΑ 2.9 Η εκτόνωση ενός ιδανικού αερίου είναι αυθόρμητη μεταβολή, επειδή αυξάνεται η αταξία του συστήματος. Η αντίθετη μεταβολή (συμπίεση) δεν είναι αυθόρμητη.



Η ανάμιξη δύο αερίων είναι αυθόρμητη μεταβολή.

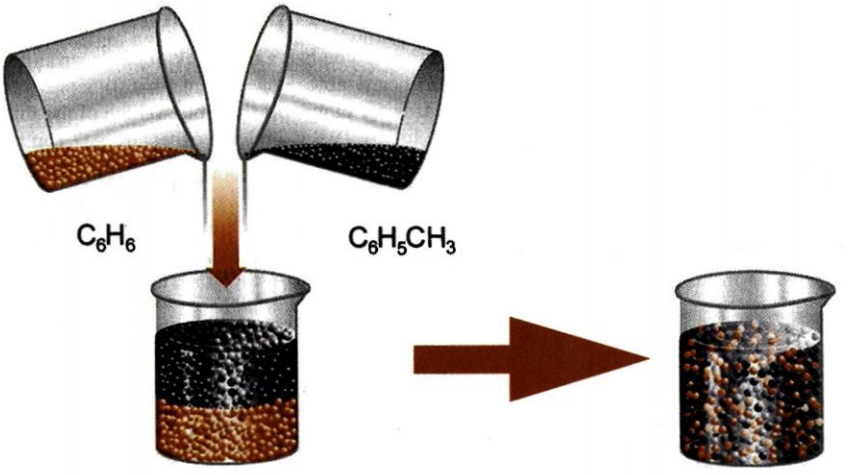
Το αυθόρμητο αυτό φαινόμενο οφείλεται στην αδιάκοπη τυχαία κίνηση των μορίων του αερίου, που οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη αταξία. Ανάλογα συμβαίνουν αν στο χώρο του πρώτου δοχείου έχουμε ένα αέριο Α και στο χώρο του δεύτερου δοχείου ένα αέριο Β. Μόλις ανοίξουμε τη στρόφιγγα τα δύο αέρια διαχέονται το ένα στο χώρο του άλλου μέχρι να καταλήξουμε σε ένα ομογενές μίγμα με μεγαλύτερη αταξία.

Το ίδιο παρατηρούμε αν ανακατέψουμε μια καινούργια τράπουλα, όπου τα χαρτιά είναι τακτοποιημένα κατά σειρά αριθμών και χρωμάτων. Η σειρά των χαρτιών αλλάζει και όσο προχωράμε τα χαρτιά ανακατώνονται περισσότερο και η κατανομή τους γίνεται όλο και πιο τυχαία. Είναι δε μάλλον απίθανο να καταλήξουμε στην αρχική κατάσταση γιατί υπάρχουν τόσες πολλές κατανομές χαρτιών και μόνο μία έχει την αρχική τακτοποίηση.



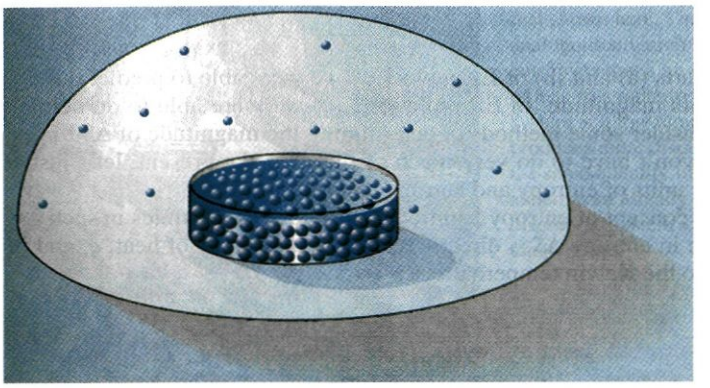
ΣΧΗΜΑ 2.10 Το ανακάτεμα της τράπουλας αυξάνει την αταξία του συστήματος. Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να πούμε, ότι στις χημικές αντιδράσεις το «ανακάτεμα» των δομικών μονάδων της ύλης (μορίων, ατόμων, ιόντων), οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη αταξία.

Με ανάλογο σκεπτικό η διάλυση δυο υγρών, π.χ. βενζολίου και τολουολίου, είναι αυθόρμητη, παρόλο που δεν είναι εξώθερμη, καθώς οδηγεί το σύστημα σε μεγαλύτερη αταξία.



ΣΧΗΜΑ 2.11 Η διάλυση των παραπάνω υγρών γίνεται αυθόρμητα, παρόλο που το ΔH_{sol} είναι περίπου μηδέν, λόγω αύξησης της εντροπίας του συστήματος.

Το ίδιο συμβαίνει και με την εξάτμιση ενός υγρού. Παρόλο δηλαδή που το φαινόμενο είναι ενδόθερμο, εν τούτοις είναι αυθόρμητο, λόγω αύξησης της αταξίας του συστήματος.



ΣΧΗΜΑ 2.12 Η εξάτμιση ενός υγρού, παρόλο που έχει $\Delta H>0$ (ενδόθερμο φαινόμενο), γίνεται αυθόρμητα λόγω αύξησης της εντροπίας

Συμπερασματικά, η κινητήρια δύναμη που κρύβεται πίσω από πολλές αυθόρμητες μεταβολές (όπως π.χ. η εκτόνωση ενός αερίου, η ανάμιξη αερίων ή ορισμένων υγρών, η εξάτμιση ενός υγρού) είναι η αύξηση της αταξίας των δομικών μονάδων του συστήματος.

➢ *Το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος εκφράζεται με μια νέα θερμοδυναμική ιδιότητα, την εντροπία, η οποία συμβολίζεται με S. Και όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αταξίας του συστήματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία αυτού.*

Η εντροπία, όπως η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα. Έτσι για παράδειγμα, μίγμα που αποτελείται από 2 mol CO_2 και 3 mol H_2 σε P = 2 atm και θ = 25 °C έχει ορισμένη εντροπία, ανεξάρτητα από το πως έφτασε το μίγμα στην κατάσταση αυτή.

Δεύτερος Θερμοδυναμικός νόμος

Η μεταβολή όμως της εντροπίας ενός συστήματος δεν μπορεί να αποτελέσει ισχυρό κριτήριο για το χαρακτηρισμό μιας μεταβολής ως αυθόρμητης ή όχι. Για παράδειγμα φέρνουμε την πήξη του νερού στους -5 °C. Πώς είναι δυνατό η μεταβολή αυτή να γίνεται αυθόρμητα τη στιγμή που η εντροπία του συστήματος μειώνεται; Το κλειδί στην απάντηση δίνει η εντροπία του περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο:

➢ *Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ολική εντροπία του σύμπαντος, δηλαδή του συστήματος και του περιβάλλοντος, αυξάνεται. Συνεπώς, όλες οι αυθόρμητες μεταβολές οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος.*

2ος Θερμοδυναμικός νόμος	Στις αυθόρμητες μεταβολές: $\Delta S_{συστήματος} + \Delta S_{περιβάλλοντος} > 0$

Άλλες διατυπώσεις του 2ου νόμου της θερμοδυναμικής.

• «Η θερμότητα δεν μπορεί εξ' ολοκλήρου να μετατραπεί σε μηχανικό έργο», (λόγω της εντροπίας - της "άχρηστης" ενέργειας).

• «Η θερμότητα δεν μπορεί να μεταδοθεί από το κρύο σώμα στο ζεστό». Ούτε πάλι γίνεται να «συμπυκνώσουμε» τη θερμότητα. π.χ. να αξιοποιήσουμε το νερό της μπανιέρας για να βράσουμε νερό για καφέ.

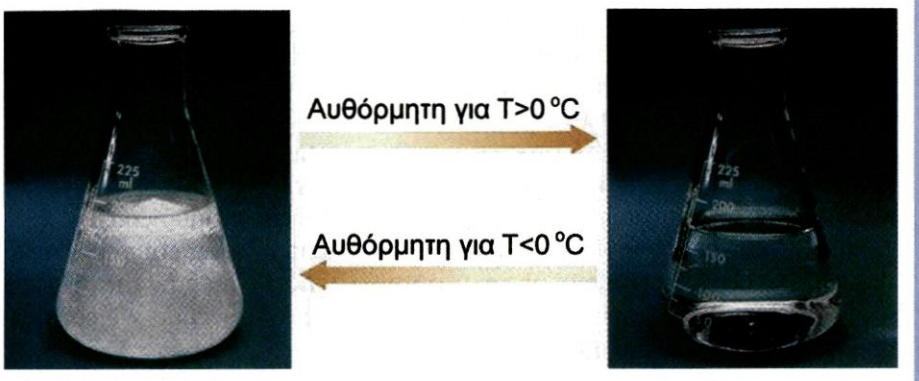
• Είναι εύκολο να διασπείρεις ένα υλικό, καθώς έτσι αυξάνεις την εντροπία του συστήματος. Έτσι, εύκολα μπορείς να μολύνεις ένα ποτάμι ή μια λίμνη με ένα βαρέλι τοξικής ουσίας. Όμως για το αντίθετο, την ανάκτηση δηλαδή της τοξικής ουσίας από το νερό της λίμνης ή του ποταμού, χρειάζεται τεράστιο ποσό ενέργειας

• Η αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος, χαρακτηρίζεται ως «το βέλος του χρόνου», καθώς δείχνει την κατεύθυνση στην οποία ρέει ο χρόνος, δηλαδή σε καταστάσεις μεγαλύτερης εντροπίας.

Συνένωση των δύο νόμων της θερμοδυναμικής οδηγεί στην πρόταση:

➢ *Η ενέργεια του σύμπαντος είναι σταθερή, όμως η εντροπία του σύμπαντος τείνει προς ένα μέγιστο.*

Στην περίπτωση της πήξης του νερού, η εντροπία του περιβάλλοντος αυξάνεται περισσότερο απ' όσο ελαττώνεται η εντροπία του συστήματος, με αποτέλεσμα η ολική μεταβολή εντροπίας να είναι θετική και η πήξη του υγρού να είναι αυθόρμητη σε θερμοκρασία κάτω από 0 °C.



ΣΧΗΜΑ 2.13 Η πήξη του νερού γίνεται αυθόρμητα σε θερμοκρασία κάτω των 0 °C επειδή $\Delta S_{ολικό} > 0$

Υπολογισμός $\Delta S^o_{συστήματος}$ σε μια μεταβολή

Σε πολλές περιπτώσεις μπορούμε να προβλέψουμε τη μεταβολή της εντροπίας ενός συστήματος. Για παράδειγμα, έχουμε αύξηση της εντροπίας στις εξής περιπτώσεις:

1. κατά τη μετάβαση ενός στερεού στην υγρή φάση και ενός υγρού στην αέρια φάση. Δηλαδή έχουμε,

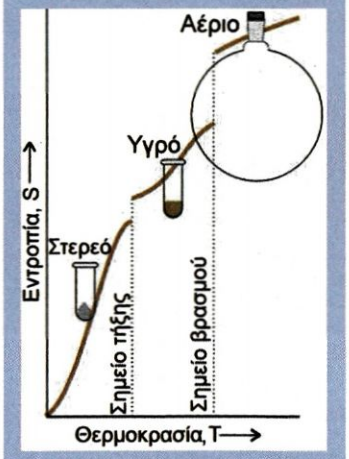
$$S_{αερίου} >> S_{υγρού} > S_{στερεού}$$

2. κατά τη διάλυση στερεών σε υγρά.
3. όταν η αντίδραση οδηγείται σε μεγαλύτερο αριθμό μορίων αερίου.
4. όταν αυξάνεται η θερμοκρασία..

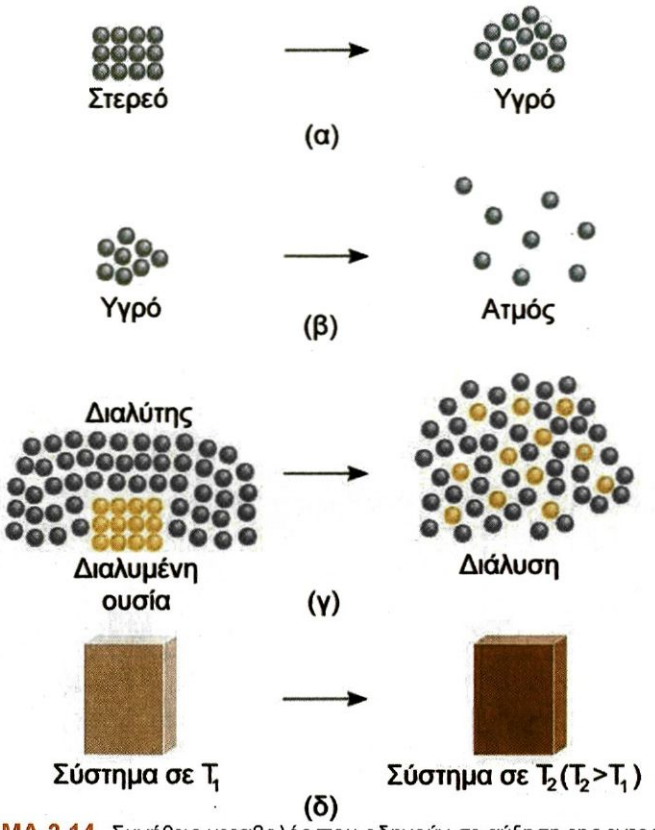
Τέλος η τιμή ΔS^o μιας αντίδρασης σε πρότυπη κατάσταση (25 °C, 1 atm, c =1 M) μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta S^o_{αντίδρασης} = \Sigma\, n S^o_{προϊόντων} - \Sigma\, m\, S^o_{αντιδρώντων}$$

όπου, Σ συμβολίζει το άθροισμα και n, m οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα. S^o είναι η εντροπία των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, σε πρότυπη κατάστασης (βλέπε πίνακα με τιμές S^o διάφορων ουσιών στο παράρτημα ΣΤ, στο τέλος του βιβλίου). Να επισημάνουμε, ότι η πρότυπη εντροπία ενός στοιχείου, S^o, δεν ισούται με μηδέν.



Μεταβολή της εντροπίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και τη μετάβαση του συστήματος από μια φυσική κατάσταση σε μια άλλη.



ΣΧΗΜΑ 2.14 Συνήθεις μεταβολές που οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας.

Παράδειγμα 2.4

Να προβλέψετε το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας, ΔS^o, στις παρακάτω αντιδράσεις:

α. $2\,Cu(s) + O_2(g) \rightarrow 2CuO(s)$

β. $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

γ. $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Τα 2 mol CuO που είναι στερεό έχουν πολύ μικρότερη εντροπία από 1 mol αερίου O_2 και 2 mol στερεού Cu. Άρα $S^o_{\text{προϊόντων}} < S^o_{\text{αντιδρώντων}}$ και $\Delta S^o = S^o_{\text{προϊόντων}} - S^o_{\text{αντιδρώντων}} < 0$

β. Εδώ έχουμε μεγάλη ελάττωση της εντροπίας, καθώς 3 mol αερίων δίνουν 2 mol υγρού. Άρα $\Delta S^o < 0$.

γ. 1 mol αερίου δίνουν 2 mol αερίων, οπότε η εντροπία αυξάνεται. Δηλαδή, $\Delta S^o > 0$.

Εφαρμογή

Να προβλέψετε το πρόσημο της μεταβολής της εντροπίας, ΔS^o, στις παρακάτω αντιδράσεις:

α. $NH_3(g) + HBr(g) \rightarrow NH_4Br(s)$

β. $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$

ΟΙ ΔΥΟ ΝΟΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ
από το μεγάλο Δάσκαλο Atkins (καθηγητή στο πανεπιστήμιο της Οξφόρδης)

«Η αλλαγή (μεταβολή) εμφανίζεται με πολλά πρόσωπα. Υπάρχουν απλές αλλαγές, όπως το σταμάτημα μιας κινούμενης μπάλας ή το λιώσιμο του πάγου. Υπάρχουν και πιο πολύπλοκες αλλαγές, όπως η πέψη, η ανάπτυξη, η αναπαραγωγή, ο θάνατος. Πίσω απ' όλες τις αλλαγές αυτές υπάρχει μια κατάρρευση στο χάος, μια άσκοπη και χωρίς κανένα κίνητρο αποσύνθεση. Καθώς πραγματοποιείται η αλλαγή εντοπισμένη ενέργεια, η ενέργεια δηλαδή που έχει ικανότητα να παράγει έργο, διασπείρεται, παίρνει χαοτική μορφή (όπως όταν καταρρέει ένα οικοδόμημα). Με το σκόρπισμα της ενέργειας στο χάος αυτό που αποσυντίθεται είναι η ποιότητα και όχι η ποσότητα της. Η υποβάθμιση της ποιότητας της ενέργειας μοιάζει με την αργή εκτύλιξη ενός ελατηρίου. Καθώς το ελατήριο του σύμπαντος εκτυλίσσεται η ποιότητα της ενέργειας αποδυναμώνεται. Όταν μιλάμε για «ποιότητα» ενέργειας εννοούμε το βαθμό διασπορά της. Η εντοπισμένη ενέργεια είναι υψηλής ποιότητας ωφέλιμη ενέργεια (μικρή τιμή εντροπίας) ενώ η χαοτικά διασπαρμένη ενέργεια είναι χαμηλής ποιότητας άχρηστη ενέργεια (μεγάλη τιμή εντροπίας). Το φως είναι ενέργεια υψηλής ποιότητας, ενώ η θερμότητα είναι ενέργεια χαμηλής ποιότητας».

γ. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$

ε. $Ag_2CO_3(s) \rightarrow Ag_2O(s) + CO_2(g)$

δ. $ZnO(s) + CO_2(g) \rightarrow ZnCO_3(s)$

Παράδειγμα 2.5

Να βρεθούν οι τιμές ΔS^o των αντιδράσεων, με βάση τον πίνακα τιμών S^o, που δίνεται στο παράρτημα ΣΤ, στο τέλος του βιβλίου:

α. $2Cu(s) + O_2(g) \rightarrow 2CuO(s)$

β. $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. $\Delta S^o = 2S^o_{CuO} - [2S^o_{Cu} + S^o_{O2}]$

$\Delta S^o = 2\ mol(43,5\ J\ K^{-1}mol^{-1}) - [2mol(33,3J\ K^{-1}mol^{-1}) + 204,9\ J\ K^{-1}mol^{-1}]$

$\Delta S^o = 87\ J\ K^{-1} - 66,6\ J\ K^{-1} - 204,9\ J\ K^{-1} = -184,5\ J\ K^{-1}$

β. $\Delta S^o = S^o_{CaO} + S^o_{CO2} - S^o_{CaCO3}$

$\Delta S^o = 1mol\ (3801\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}) + 1mol\ (213,7\ J\ K^{-1}mol^{-1}) - 1mol\ (92,9\ J\ K^{-1}mol^{-1}) = 158,9\ J\ K^{-1}$

Εφαρμογή

Να βρεθεί το ΔS^o των αντιδράσεων, με βάση τον πίνακα τιμών S^o, που δίνεται στο παράρτημα ΣΤ, στο τέλος του βιβλίου:

α. $4Fe(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s)$

β. $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$

γ. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

2.3 Ελεύθερη ενέργεια

Χημικές αντιδράσεις και ισορροπία

Με βάση αυτά που αναφέρθηκαν, δύο είναι οι παράμετροι που καθορίζουν αν μια μεταβολή π.χ. χημική αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι. Πρώτον, η ενεργειακή μεταβολή του συστήματος (ΔH) και δεύτερον η μεταβολή της εντροπίας του συστήματος($\Delta S_{συστήματος}$) ή ακριβέστερα η μεταβολή της εντροπίας του σύμπαντος ($\Delta S_{ολικό}$). Αρνητικές τιμές ΔH (εξώθερμη αντίδραση) και θετικές τιμές ΔS (αύξηση της εντροπίας) ευνοούν την αυθόρμητη δράση. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών μερικές φορές συνηγορούν υπέρ του αυθόρμητου ή μη της μεταβολής . Άλλες φορές, όμως, οι δύο αυτοί παράμετροι, δίνουν διαφορετική εκτίμηση ως προς το αν γίνεται αυθόρμητα η όχι η μεταβολή (αντίδραση) π.χ. $\Delta H > 0$ και $\Delta S > 0$.

Η παραπάνω θεώρηση αφορά απομονωμένα συστήματα, δηλαδή κλειστά και αδιαβατικά. Αν αυτό δεν ισχύει, θα πρέπει να προσδιορίσουμε επιπλέον τη μεταβολή της εντροπίας του περιβάλλοντος χώρου. Και αυτό πολλές φορές μας είναι άβολο. Μη ξεχνάμε, ότι η αύξηση της

εντροπίας του συστήματος δεν αποτελεί ασφαλή κριτήριο για να προσδιορίσουμε το αυθόρμητο ή μη της αντίδρασης, αν το σύστημα δεν είναι απομονωμένο και μπορεί να ανταλλάξει θερμότητα με το περιβάλλον (και αυτό συμβαίνει συνήθως στις χημικές αντιδράσεις). Π.χ. η εντροπία ενός συστήματος μπορεί να ελαττώνεται ($\Delta S_{\text{συστήματος}}<0$), ενώ η εντροπία του περιβάλλοντος να αυξάνεται έτσι ώστε συνολικά να έχουμε $\Delta S_{\text{ολικό}}>0$.

Δημιουργείται λοιπόν η ανάγκη καθορισμού ενός πλέον ασφαλούς κριτηρίου για τις αυθόρμητες αντιδράσεις, που να βασίζεται αποκλειστικά και μόνο στις ιδιότητες του συστήματος που μελετάμε. Ο θεωρητικός φυσικός Gibbs όρισε ένα νέο θερμοδυναμικό μέγεθος για το σκοπό αυτό το οποίο ονόμασε ***ελευθέρα ενέργεια*** (κατά Gibbs) και συμβολίζεται προς τιμήν του με G από το αρχικό του ονόματός του.

Η ελευθέρα ενέργεια, G, ορίζεται :

$$G = H - TS$$

και είναι συνάρτηση κατάστασης, όπως οι άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις (U, H, S).

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια αντίδραση που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Η τελευταία εξίσωση οδηγεί σ' ένα τελικό κριτήριο για αυθόρμητες αντιδράσεις, σύμφωνα με το οποίο, ***σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μειώνεται.*** Δηλαδή,

Αν $\Delta G < 0$ τότε η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα

Αν $\Delta G > 0$ τότε η αντίδραση δε γίνεται αυθόρμητα

Αν $\Delta G = 0$ η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας

Η διαφορά ΔG, όπως και οι διαφορές ΔH και η ΔS εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από την πορεία που ακολουθούμε (καταστατική ιδιότητα).

Προφανώς η τιμή του ΔG διαμορφώνεται με βάση τις τιμές των ΔH και ΔS. Έτσι διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις:

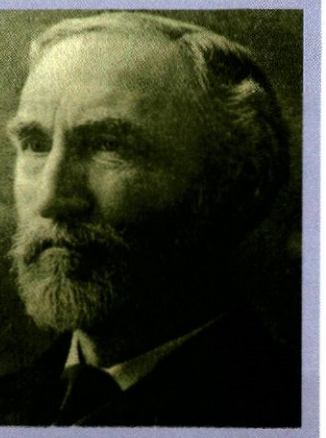
1. Αν $\Delta H < 0$ και $\Delta S > 0$ τότε ισχύει $\Delta G < 0$

Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το $\Delta G < 0$, δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) είναι αυθόρμητη.

2. όταν $\Delta H > 0$ και $\Delta S < 0$ τότε ισχύει $\Delta G > 0$

Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το $\Delta G > 0$, δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) δεν γίνεται αυθόρμητα.

3. όταν ΔH και ΔS έχουν το ίδιο πρόσημο, τότε η παράμετρος θερμοκρασία παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής του ΔG.



Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) Αμερικάνος Θεωρητικός Φυσικός και Χημικός. Ήταν ο πρώτος που πήρε διδακτορικό δίπλωμα από Αμερικάνικο Πανεπιστήμιο. Μετά από μικρή περίοδο σπουδών στη Γαλλία και Γερμανία επέστρεψε στη πατρίδα του, όπου έγινε καθηγητής της Θεωρητικής Φυσικής στο πανεπιστήμιο Yale, θέση που κράτησε μέχρι το θάνατό του. Θεωρείται από πολλούς ως ο σπουδαιότερος Αμερικανός επιστήμονας. Όμως ο ίδιος ήταν μετριόφρων και συχνά έλεγε, ότι ήταν μόνο ένας φτωχός δάσκαλος. Δούλεψε μόνος του και εφάρμοσε τη θερμοδυναμική στις χημικές αντιδράσεις κατά τρόπο μοναδικό και επιτυχή. Η εργασία του αυτή, που έθεσε τα θεμέλια της Χημικής Θερμοδυναμικής, δεν είχε στην αρχή καθολική αναγνώριση, λόγω της δυσκολίας στην κατανόησή της. Ακόμη και ο Αϊνστάιν είχε πει για ένα βιβλίο του «ένα αριστούργημα πολύ δυσνόητο». Έζησε ήσυχη ζωή του, χωρίς να παντρευτεί ποτέ, απολαμβάνοντας το βαθύ θαυμασμό των λίγων μαθητών του και την ελάχιστη αναγνώριση από τη διεθνή κοινότητα. Είχε επίγνωση της σημασίας του έργου του και ήταν ικανοποιημένος από τη βεβαιότητα ότι το έργο του θα επιβραβευόταν από τις επόμενες γενιές.

Δηλαδή, σε υψηλές θερμοκρασίες η τιμή του ΔS καθορίζει το πρόσημο του ΔG ενώ, σε χαμηλές θερμοκρασίες η τιμή του ΔH καθορίζει το πρόσημο του ΔG. Με άλλα λόγια έχουμε:

Αν $\Delta H > 0$ και $\Delta S > 0$ τότε $\Delta G < 0$ (σε υψηλές θερμοκρασίες)

ή $\Delta G > 0$ (σε χαμηλές θερμοκρασίες)

Αν $\Delta H < 0$ και $\Delta S < 0$ τότε $\Delta G > 0$ (σε υψηλές θερμοκρασίες)

ή $\Delta G < 0$ (σε χαμηλές θερμοκρασίες)

Συνοψίζοντας και συνδυάζοντας όλα τα παραπάνω, εύκολα καταλήγουμε στον εξής πίνακα:

ΔH	ΔS	ΔG	Χαρακτηρισμός αντίδρασης
-	+	-	αυθόρμητη
+	-	+	μη αυθόρμητη
+	+	+ όταν T μικρό - όταν T μεγάλο	μη αυθόρμητη σε χαμηλές θερμοκρασίες αυθόρμητη σε υψηλές θερμοκρασίες
-	-	- όταν T μικρό + όταν T μεγάλο	αυθόρμητη σε χαμηλές θερμοκρασίες μη αυθόρμητη σε υψηλές θερμοκρασίες

Υπολογισμός ΔG^o

Η πρότυπη τιμή ΔG^o (25 °C, 1 atm, c = 1 M) μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta G^o_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma n \Delta G^o_{f\ \text{προϊόντων}} - \Sigma m \Delta G^o_{f\ \text{αντιδρώντων}}$$

όπου, Σ συμβολίζει το άθροισμα και n, m οι στοιχειομετρικοί συντελεστές για τα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα. ΔG^o_f είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας όταν 1 mol ένωσης σχηματίζεται από τα στοιχεία της σε πρότυπες καταστάσεις. (βλέπε στο παράρτημα ΣΤ πίνακα με τιμές ΔG^o_f διάφορων ουσιών, στο τέλος του βιβλίου).
Επίσης η τιμή ΔG^o μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

Υπολογισμός ΔG

Θεωρούμε ότι πρακτικά η τιμή των ΔH και ΔS δε μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, δηλαδή $\Delta H \approx \Delta H^o$ και $\Delta S \approx \Delta S^o$. Συνεπώς, και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία T μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση :
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta H^o - T\Delta S^o$.

• Υπάρχουν αντιδράσεις με $\Delta G < 0$, οι οποίες πρακτικά δεν πραγματοποιούνται, γιατί έχουν μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης.
Μια τέτοια αντίδραση είναι η φωτοσύνθεση η οποία παρόλο που έχει $\Delta G^o < 0$, δεν πραγματοποιείται στο σκοτάδι, καθώς χρειάζεται ηλιακή ενέργεια για να ενεργοποιηθούν τα αντιδρώντα μόρια.

• Πειραματικά έχει υπολογιστεί, ότι μεταβολή της θερμοκρασίας περίπου 100 °C, προκαλεί μεταβολή στη τιμή του ΔH μικρότερη του 1% και στη τιμή ΔS μεταξύ 2%-3%.

Παράδειγμα 2.6

Να εξετάσετε αν είναι δυνατόν να σχηματιστούν «παγάκια» σ' ένα ψυγείο α) στους 25 °C και β) στους -10 °C. Δίνεται ότι η πήξη του νερού: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(s)$ έχει $\Delta H^o = -6{,}01$ kJ και $\Delta S^o = -22$ J K^{-1}

ΛΥΣΗ

Η ΔG^o της μεταβολής είναι: $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

α) στους 25 °C έχουμε $\Delta G^o = -6010$ J - 298 K(-22 J K^{-1}) = +546 J >0

Συνεπώς, στους 25 °C η μεταβολή δεν γίνεται αυθόρμητα, οπότε δεν μπορούν να σχηματιστούν «παγάκια».

β) στους -10 °C έχουμε $\Delta G^o = -6010$ J - 263 K(-22 J K^{-1}) = -224 J <0

Συνεπώς, στους –10 °C η μεταβολή γίνεται αυθόρμητα και σχηματίζονται «παγάκια».

Εφαρμογή

Η αφυδρογόνωση της αιθανόλης: $CH_3CH_2OH(g) \rightarrow CH_3CHO(g) + H_2(g)$ έχει $\Delta H^o = +68{,}95$ kJ και $\Delta S^o = +114{,}2$ J K^{-1}. Να ελέγξετε αν η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα: α. στους 25 °C β. στους 527 °C

α. $\Delta G > 0$ όχι
β. $\Delta G < 0$ ναι

Παράδειγμα 2.7

Η παραγωγή άσβεστου (CaO) από ασβεστόλιθο ($CaCO_3$) στηρίζεται στην αντίδραση: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

Η οποία έχει $\Delta H^o = +178{,}3$ kJ και $\Delta S^o = +160{,}6$ J K^{-1}

α. Να βρεθεί η τιμή ΔG^o της αντίδρασης

β. Να βρεθεί η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για να αρχίσει η διάσπαση του $CaCO_3$.

ΛΥΣΗ

α. $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$

$\Delta G^o = 178300$ J – 298 K(160,6 J K^{-1}) = 130,4 kJ > 0 . Συνεπώς η διάσπαση του $CaCO_3$ δε γίνεται αυθόρμητα στους 298 K.

β. Για να γίνει αυθόρμητα η αντίδραση πρέπει:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

ή $\Delta H < T\Delta S$

ή $T > \Delta H/\Delta S$

ή $T > 178300$ K/160,6

ή $T > 1110$ K

άρα η T_{min} για να αρχίσει η διάσπαση του $CaCO_3$ είναι 1110 K.

Εφαρμογή

Να βρεθεί η τιμή ΔG^o της αφυδάτωσης της αιθανόλης σε αιθένιο:

$CH_3CH_2OH(g) \rightarrow CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g)$

Δίνονται για την παραπάνω αντίδραση οι τιμές : $\Delta H^o = +45{,}8$ kJ και $\Delta S^o = +125{,}6$ J K^{-1}

$\Delta G^o = +8{,}6$ kJ

Παράδειγμα 2.8

Να βρεθεί η τιμή ΔG^o της αντίδρασης: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$ και η ΔG^o σχηματισμού του HI σε kJ mol^{-1}, με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

ουσία	H_2	I_2	HI
ΔH^o_f / kJ mol^{-1}	0	0	26,48
S^o / J mol^{-1} K^{-1}	130,7	116,1	206,6

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε αρχικά τη ΔH^o της αντίδρασης:

$\Delta H^o = 2\Delta H^o_{HI} - \Delta H^o_{H_2} - \Delta H^o_{I_2}$

$\Delta H^o = 2$ mol (26,48 kJ mol^{-1}) - 0 - 0 = 52,96 kJ

Με ανάλογο σκεπτικό υπολογίζουμε το ΔS^o της αντίδρασης:

$\Delta S^o = 2S^o_{HI} - S^o_{H_2} - S^o_{I_2}$

$\Delta S^o = 2$ mol (206,6 J mol^{-1} K^{-1}) - 1 mol (130,7 J mol^{-1} K^{-1}) - 1 mol (116,1 J mol^{-1} K^{-1}) ή $\Delta S^o = +166,4$ J K^{-1} = + 0,1664 kJ K^{-1}

Τέλος, υπολογίζουμε το ΔG^o της αντίδρασης :

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ = 52,96 kJ - 298K (0,1664 kJ K^{-1}) = +3,4 kJ.

Η ΔG^o της αντίδρασης είναι +3,4 kJ. Συνεπώς, η ΔG^o σχηματισμού του HI είναι +1,7 kJ mol^{-1}.

Εφαρμογή

Να βρεθεί η τιμή της ΔG^o της αντίδρασης: $C_{γραφίτης} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

Ουσία	$C_{γραφίτης}$	O_2	CO_2
ΔH^o_f / kJ mol^{-1}	0	0	-393,7
S^o / J mol^{-1} K^{-1}	5,694	205,03	197,9

ΔG^o =-299,92 kJ

Παράδειγμα 2.9

Για την μεταβολή: $Cl_2(l) \rightarrow Cl_2(g)$

δίνονται ότι, ΔH^o = 20,4 kJ και ΔS^o = 85,4 J K^{-1}.

Με βάση τα δεδομένα αυτά να υπολογιστεί το σημείο ζέσεως του Cl_2.

ΛΥΣΗ

Στο σημείο ζέσεως επέρχεται ισορροπία μεταξύ της υγρής $Cl_2(l)$ με αέριας φάσης $Cl_2(g)$. Αν η ισορροπία επέρχεται σε θερμοκρασία T (σημείο ζέσεως), τότε σε αυτή τη θερμοκρασία έχουμε: $\Delta G = 0$

Όπως αναφέραμε, πρακτικά η τιμή των ΔH^o και η ΔS^o δε μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία, οπότε έχουμε:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ ή
$\Delta G = \Delta H^o - T\Delta S^o = 0$ ή
$T = \Delta H^o/\Delta S^o = 239$ K
Δηλαδή το σημείο ζέσεως του Cl_2 είναι 239 K ή -34 °C.

Εφαρμογή

Για την εξαέρωση του βενζολίου: $C_6H_6(l) \rightarrow C_6H_6(g)$
δίνονται οι τιμές των $\Delta H^o = +7{,}413$ kcal και $\Delta S^o = +21$ cal K^{-1}. Με την προϋπόθεση ότι οι ποσότητες ΔH και ΔS είναι ανεξάρτητες από την θερμοκρασία να υπολογισθεί το σημείο ζέσεως του βενζολίου σε πίεση 1 atm.

353 K

Παράδειγμα 2.10

Η τιμή ΔG^o μιας αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από τις τιμές ΔG^o_f των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση. Με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα :

ουσία	$CH_3OH(l)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
ΔG^o_f / kJ mol^{-1}	-116,4	0	-394,4	-237,2

να υπολογιστεί η τιμή ΔG^o της αντίδρασης:
$CH_3OH(l) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

ΛΥΣΗ
Με βάση τη σχέση:
$\Delta G^o_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma n\Delta G^o_{\text{προϊόντων}} - \Sigma m\Delta G^o_{\text{αντιδρώντων}}$, *έχουμε*
$\Delta G^o_{\text{αντίδρασης}} = \Delta G^o_{CO_2} + 2\Delta G^o_{H_2O} - \Delta G^o_{CH_3OH} - 3/2\Delta G^o_{O_2}$
$\Delta G^o_{\text{αντίδρασης}} = 1$ mol(-394,4 kJ mol^{-1}) + 2 mol(-237,2 kJ mol^{-1}) - 1 mol (-116,4 kJ mol^{-1}) - 0 = -752,4 kJ

Σχόλιο: Αν έχουμε σε ανοικτό δοχείο CH_3OH, η οποία έρχεται σε επαφή με το O_2 του αέρα στους 25°C, δε γίνεται αυθόρμητα καύση της CH_3OH. Αυτό συμβαίνει, γιατί η αντίδραση έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης και χρειάζεται σπινθήρας για να ενεργοποιηθούν τα μόρια και να ξεκινήσει η αντίδραση. Δηλαδή η τιμή του ΔG^o προβλέπει αν μια αντίδραση έχει την τάση να γίνει αυθόρμητα, αλλά δεν προβλέπει αν κινητικά μπορεί να γίνει μια αντίδραση.

Εφαρμογή

Να βρεθεί η ΔG^o της αντίδρασης: $2\ MgO(s) \rightarrow 2\ Mg(s) + O_2(g)$, από τις τιμές των ΔG^o_f των ουσιών που αναφέρονται στον ακόλουθο πίνακα:

Ουσία	$Mg(s)$	$O_2(g)$	$MgO\ (s)$
ΔG^o_f / kJ mol^{-1}	0	0	-569,6

$\Delta G^o = +1139{,}2$ kJ

Ελεύθερη ενέργεια και θερμοδυναμική σταθερότητα ένωσης σε σχέση με τα στοιχεία της

Η σύνθεση του βενζολίου από τα συστατικά της στοιχεία του στους 25°C

$$6C(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l) \quad \Delta G^o_f = +124 \text{ kJ (θετική τιμή)}$$

δεν είναι αυθόρμητη αντίδραση. Με άλλα λόγια, δεν είναι θερμοδυναμικά δυνατός ο σχηματισμός βενζολίου από $C(s)$ και $H_2(g)$, κάτω από συνθήκες $P = 1$ atm και $\theta = 25$ °C.

Προφανώς, όταν η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μιας ένωσης είναι θετική, η πρότυπη ελεύθερηα ενέργεια της αντίθετης αντίδρασης, της διάσπασης δηλαδή στα στοιχεία της, είναι αρνητική, οπότε ευνοείται η διάσπαση. Δηλαδή, το βενζόλιο είναι ***θερμοδυναμικά ασταθές*** και μπορεί να διασπαστεί στα στοιχεία του, σε P = 1atm και $\theta = 25$ °C, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C_6H_6(l) \rightarrow 6C(s) + 3H_2(l) \quad \Delta G^o = -124 \text{ kJ (αρνητική τιμή)}.$$

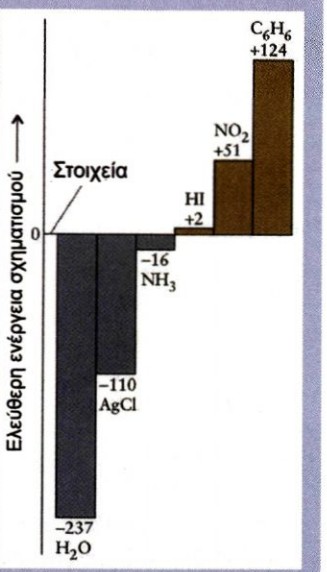
Τελικά, όμως, μπορούμε να έχουμε βενζόλιο στους 25 °C και P =1 atm, χωρίς κίνδυνο να διασπαστεί, γιατί η αντίδραση διάσπασης έχει σχετικά μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης και κινητικά είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί.

Όταν λοιπόν λέμε ότι μια ουσία είναι θερμοδυναμικά ασταθής, αυτό σημαίνει ότι έχει την τάση να διασπαστεί. Μπορεί όμως αυτή η τάση να μην εκδηλώνεται επειδή ο ρυθμός (ταχύτητα) της αντίδρασης είναι πολύ μικρός, όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση του βενζολίου.

Συμπερασματικά:

- *η τιμή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού μιας ένωσης αποτελεί το μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας της ένωσης. Όταν $\Delta G^o_f > 0$ ($\Delta G^o_{διάσπασης} < 0$), η ένωση χαρακτηρίζεται θερμοδυναμικά ασταθής (ευνοείται η διάσπαση). Αντίθετα, όταν $\Delta G^o_f < 0$ ($\Delta G^o_{διάσπασης} > 0$), η ένωση χαρακτηρίζεται θερμοδυναμικά σταθερή (δεν ευνοείται η διάσπαση).*

Θα πρέπει πάντως να παρατηρήσουμε, ότι η παραπάνω θεώρηση αφορά τη διάσπαση μιας ένωσης στα συστατικά της στοιχεία της και καθόλου δεν θίγεται η δυνατότητα διάσπασης της ένωσης σε άλλα προϊόντα.



Η τιμή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού μιας ένωσης χαρακτηρίζει τη θερμοδυναμική σταθερότητα της ένωσης σε σχέση με τα στοιχεία της. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ΔG^o τόσο πιο ασταθής είναι η ένωση.

Παράδειγμα 2.11

Είναι το επιτραπέζιο αλάτι (NaCl) θερμοδυναμικά σταθερή ένωση σε σχέση με τα στοιχεία της; Να αιτιολογήσετε την απάντηση σας, κάνοντας χρήση του πίνακα θερμοδυναμικών σταθερών, που βρίσκεται στο παράρτημα ΣΤ του βιβλίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Με βάση τον πίνακα τιμών έχουμε $\Delta G^o_{f,\ NaCl} = -384{,}05$ kJ mol^{-1}

Η αρνητική τιμή υποδηλώνει ότι η ένωση είναι σταθερή σε σχέση με τα στοιχεία της.

Εφαρμογή

Είναι το ακετυλένιο (C_2H_2) θερμοδυναμικά σταθερή ένωση σε σχέση με τα στοιχεία της; Να αιτιολογήσετε την απάντηση σας, κάνοντας χρήση του πίνακα θερμοδυναμικών σταθερών, που βρίσκεται στο παράρτημα ΣΤ του βιβλίου.

Ελεύθερη ενέργεια και χρήσιμο έργο

Όπως έχετε καταλάβει, μια από τις κυρίαρχες εφαρμογές των χημικών αντιδράσεων είναι η παραγωγή ενέργειας σε μορφή χρήσιμου έργου. Τέτοιες αντιδράσεις είναι π.χ. οι καύσεις, όπου η θερμότητα που ελευθερώνεται μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή θερμών αερίων ή υδρατμών, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να προκαλέσουν την κίνηση στα έμβολα μιας μηχανής. Άλλες τέτοιες ενεργειακά χρήσιμες αντιδράσεις είναι αυτές που οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (αντιδράσεις οξειδοαναγωγής) και βρίσκουν εφαρμογές στις μπαταρίες, όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 4. Το ζητούμενο σ' όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις είναι πόσο χρήσιμο έργο μπορεί να παραχθεί από την ενέργεια που ελευθερώνει η αντίδραση. Την απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνει η θερμοδυναμική.

- *Το ΔG μιας αυθόρμητης αντίδρασης παριστάνει το μέγιστο διαθέσιμο χρήσιμο έργο, δηλαδή τη διαφορά μεταξύ της ελευθερούμενης κατά την αντίδραση θερμότητας υπό σταθερή πίεση (ΔH) και του ποσού που δεν μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο έργο (TΔS). Με άλλα λόγια, ο όρος ΔG αντιπροσωπεύει την ενέργεια που μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμο έργο, καθώς επίσης και την ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να πραγματοποιήσουμε την αντίστροφη αντίδραση (μη αυθόρμητη μεταβολή).*

Συνεπώς έχουμε,

$$\Delta G = w_{max}$$

Θα πρέπει να τονίσουμε, ότι μέρος μόνο της χρήσιμης αυτής ενέργειας αξιοποιείται. Για παράδειγμα, οι ζώντες οργανισμοί αξιοποιούν μόλις το 40% της ελεύθερης ενέργειας, που προκύπτει από την οξείδωση της γλυκόζης. Το υπόλοιπο 60% χάνεται υπό μορφή θερμότητας.

Ελεύθερη ενέργεια και χημική ισορροπία

Το ΔG^o μιας αντίδρασης είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων σε πρότυπη κατάσταση (π.χ. c =1M) και εκφράζει την κινητήρια δύναμη του συστήματος για την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Στην πράξη βέβαια οι περισσότερες αντιδράσεις δεν είναι πλήρεις, οδηγούνται σε καταστάσεις χημικής ισορροπίας και οι συνθήκες αντίδρασης δεν είναι πρότυπες. Κάτω από τα δεδομένα αυτά, ορίζεται το ΔG (ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης). Η τιμή του ΔG συσχετίζεται με τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος (αντιδρώντα και προϊόντα) και εκφράζει την κινητήρια δύναμη του μίγματος να φτάσει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Η ελευθέρα ενέργεια του χημικού συστήματος συσχετίζεται με τη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος με βάση τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

Όπου,

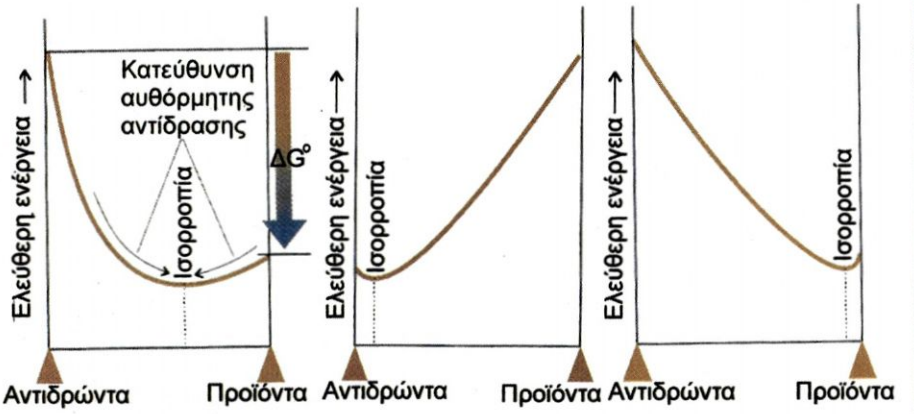
Q: το πηλίκο αντίδρασης εκφρασμένο με μερικές πιέσεις, π.χ. atm (Q_P) ή εκφρασμένο με μοριακές συγκεντρώσεις, mol L^{-1} (Q_C).

ΔG^o : είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων σε πρότυπες καταστάσεις π.χ. c = 1 M.

Δηλαδή, $\Delta G^o_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma n \Delta G^o_{\text{προϊόντων}} - \Sigma m \Delta G^o_{\text{αντιδρώντων}}$.

ΔG : είναι η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων σε συγκεντρώσεις που αναφέρονται στο δεδομένο σημείο της αντίδρασης (μη πρότυπες καταστάσεις).

Η γραφική παράσταση μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας ενός αντιδρώντος συστήματος και της σύστασης αυτού δίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το σύστημα κινείται σύμφωνα με τις αρχές της θερμοδυναμικής προς την κατεύθυνση εκείνη που ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια. Στο σημείο αυτό αποκαθίσταται χημική ισορροπία. Στο διάγραμμα μπορούμε να διαβάσουμε τη σύσταση του μίγματος στη θέση ισορροπίας.



ΣΧΗΜΑ 2.15 Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας σε σχέση με τη σύσταση του αντιδρώντος συστήματος

α. στη θέση ισορροπίας συνυπάρχουν αντιδρώντα και προϊόντα. Η σταθερά ισορροπίας είναι κοντά στο 1.

β. το μίγμα ισορροπίας περιέχει σχεδόν αποκλειστικά τα αντιδρώντα. Η απόδοση είναι σχεδόν μηδενική. Η αντίδραση ουσιαστικά δεν πραγματοποιείται

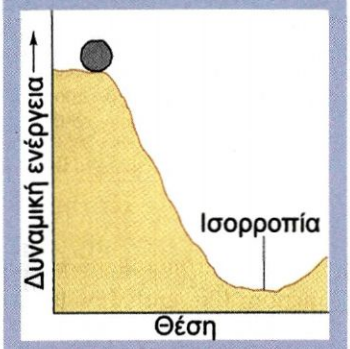
γ. το μίγμα ισορροπίας περιέχει σχεδόν αποκλειστικά τα προϊόντα. Η απόδοση είναι πολύ μεγάλη. Η αντίδραση θεωρείται πλήρης.

Όταν αποκατασταθεί η ισορροπία $\Delta G = 0$ και $Q = K$, η εξίσωση $\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$ γίνεται:

$$\Delta G^o = - RT \ln K$$

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί, ίσως την πιο σημαντική εξίσωση της Χημικής Θερμοδυναμικής, καθώς συνδέει το θερμοδυναμικό μέγεθος ΔG^o με τη σταθερά ισορροπίας K.

- *Αν $\Delta G^o < 0$ τότε $K > 1$ και μάλιστα, όσο μικρότερη είναι η τιμή της ΔG^o, τόσο προς τα δεξιά προχωρεί η αντίδραση.*
- *Κατ' αναλογία, αν $\Delta G^o > 0$ τότε $K < 1$ και μάλιστα, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ΔG^o, τόσο προς τα αριστερά προχωρεί η αντίδραση.*



Μηχανικό ανάλογο: όπως ακριβώς η σφαίρα ισορροπεί όταν έχει την ελάχιστη δυναμική ενέργεια, έτσι και μια χημική αντίδραση για να ισορροπήσει πρέπει να πάρει την ελάχιστη τιμή ελεύθερης ενέργειας.

Τέλος, πρέπει να επισημάνουμε την πρακτική σημασία της παραπάνω εξίσωσης, καθώς με την χρησιμοποίηση των ΔG^o_f διαφόρων ενώσεων μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K οποιασδήποτε αντίδρασης μεταξύ των ενώσεων αυτών.

Παράδειγμα 2.12

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ είναι $\Delta G^o = -32{,}9$ kJ

Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια, όταν η μερική πίεση κάθε αερίου είναι 100 atm.

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε την τιμή του Q_P :

$Q_P = P_{NH_3}{}^2/(P_{N_2} P_{H_2}{}^3) = 100^2 / (100.100^3) = 10^{-4}$

Συνεπώς, η τιμή της $\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q = -55{,}7$ kJ

Εφαρμογή

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ είναι $\Delta G^o = -2{,}60$ kJ

Να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης ΔG όταν

$P_{H_2} = 4{,}26$ atm, $P_{I_2} = 0{,}024$ atm και $P_{HI} = 0{,}23$ atm

$\Delta G = 0{,}97$ kJ

Παράδειγμα 2.13

Να υπολογιστεί η K_p της αντίδρασης στους 25 °C: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

Δίνονται οι τιμές των πρότυπων ελεύθερων ενεργειών σχηματισμού των ενώσεων $\Delta G^o_{N_2O_4} = +97{,}89$ kJ mol^{-1} και $\Delta G^o_{NO_2} = +51{,}31$ kJ mol^{-1}

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης

$\Delta G^o = 2\Delta G^o_{NO_2} - \Delta G^o_{N_2O_4} = 2\text{mol}(+51{,}31 \text{ kJ mol}^{-1}) - 1\text{mol}(+97{,}89 \text{ kJ mol}^{-1})$

ή $\Delta G^o = +4{,}73$ kJ

Συνεπώς, $\ln K_P = -\Delta G^o / RT = -4{,}73 \text{ kJ mol}^{-1} / 2{,}479 \text{ kJ mol}^{-1} = -1{,}91$

ή $K_P = 0{,}15$

Εφαρμογή

Να υπολογιστεί η K_p της αντίδρασης στους 25 °C

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

Δίνεται η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού

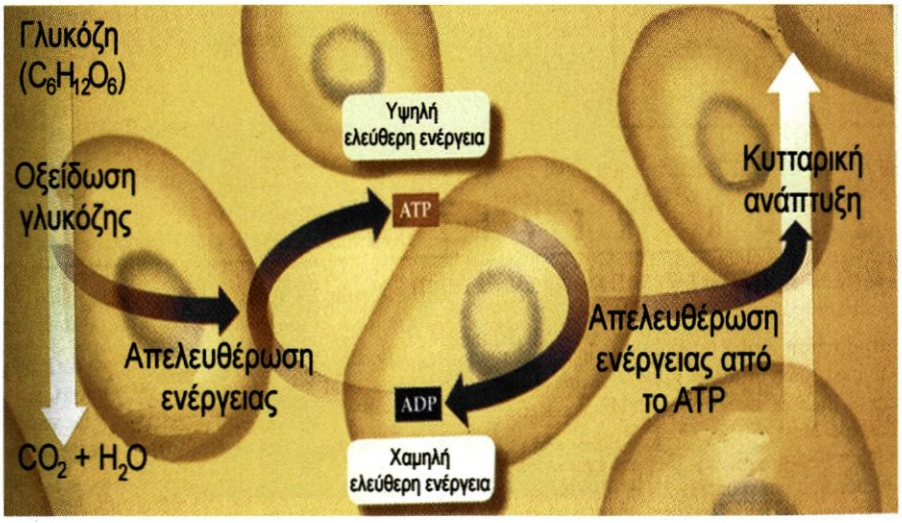
$\Delta G^o_{NH_3} = -16{,}4$ kJ mol^{-1}

$K_p = 5{,}68\ 10^5$

2.4 Εφαρμογές των θερμοδυναμικών νόμων για την εξήγηση διαφόρων φαινομένων της καθημερινής ζωής

Η θερμοδυναμική στους ζώντες οργανισμούς

Στους ζώντες οργανισμούς η ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στα τρόφιμα, μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια (π.χ. αναπνοή). Οι ενεργειακές αυτές μετατροπές ακολουθούν τους νόμους της θερμοδυναμικής. Ο μεταβολισμός των τροφίμων αποτελεί τη βασική πηγή ελεύθερης ενέργειας που χρειάζονται τα βιολογικά συστήματα. Για παράδειγμα, η πλήρης οξείδωση της γλυκόζης, με ΔG^o = -2880 kJ mol^{-1}, είναι μια αυθόρμητη αντίδραση. Η ελεύθερη ενέργεια αυτής της αντίδρασης, διατίθεται για τη μετατροπή του ATP σε ADP (ενδόθερμη δράση). Κατ΄ αυτό τον τρόπο αποθηκεύεται ενέργεια στο ATP, η οποία στη συνέχεια διατίθεται για οποιαδήποτε χρήση στο βιολογικό σύστημα π.χ. κυτταρική ανάπτυξη. Η ζωή είναι δηλαδή ελεγχόμενη εκτύλιξη της ενέργειας που είναι αποθηκευμένη στο ATP. Παράλληλα, το ATP μεταπίπτει σταδιακά στο χαμηλής ενέργειας ADP, γι' αυτό και οργανισμός γρήγορα θα χρειαστεί τροφοδότηση.



ΣΧΗΜΑ 2.16 Οι βασικές ενεργειακές μεταβολές που λαμβάνουν στα βιολογικά συστήματα, ακολουθούν τους νόμους της θερμοδυναμικής

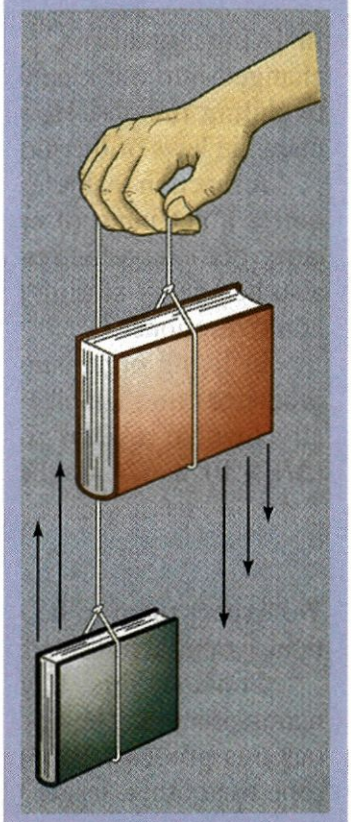
Η θερμοδυναμική στη βιομηχανία

Η παραγωγή του χαλκού από το ορυκτό χαλκοσίνη βασίζεται στην αντίδραση:

$$Cu_2S(s) \rightarrow 2Cu(s) + S(s) \quad \Delta G^o = +86{,}2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

η οποία όμως είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, λόγω της θετικής τιμής του ΔG^o. Η επίλυση στο πρόβλημα αυτό, επιτυγχάνεται, με τη χρήση μιας δεύτερης αντίδρασης, η οποία παρέχει την ελεύθερη ενέργεια που χρειάζεται η πρώτη για την εξαγωγή του μετάλλου. Η αντίδραση αυτή είναι:

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ με $\Delta G^o = -300{,}4$ kJ mol^{-1}



Μηχανικό ανάλογο: Σε πολλές περιπτώσεις μια αυθόρμητη αντίδραση «σηκώνει το βάρος» μιας μη αυθόρμητης, παρέχοντας της την ελεύθερη ενέργεια που χρειάζεται.

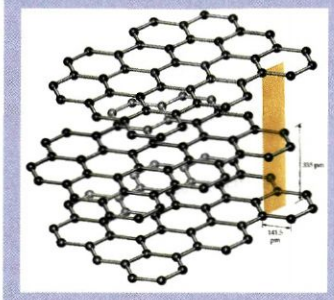
Συνδυάζοντας τις δύο αυτές αντιδράσεις έχουμε συνολικά την αντίδραση: $Cu_2S(s) + O_2(g) \rightarrow 2Cu(s) + SO_2(g)$ με
$\Delta G^o = (+86{,}2\ kJ\ mol^{-1}) + (-300{,}4\ kJ\ mol^{-1}) = -214{,}2\ kJ\ mol^{-1}$. Η συνολική δηλαδή αντίδραση είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή.

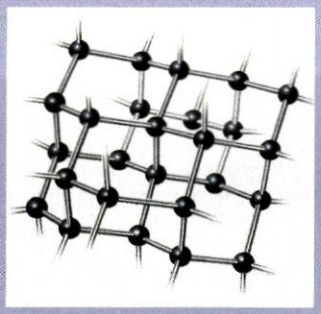
Θερμοδυναμική στην μετατροπή του γραφίτη σε διαμάντι

Από το 1797, που ανακαλύφθηκε ότι ο γραφίτης και το διαμάντι αποτελούν δύο διαφορετικές μορφές του ίδιου στοιχείου (αλλοτροπικές μορφές άνθρακα), πολλοί χημικοί γοητεύτηκαν με την ιδέα να μετατρέψουν το γραφίτη σε διαμάντι:

$$C(\textit{γραφίτης}) \rightarrow C(\textit{διαμάντι}) \text{ με } \Delta G^o = +2{,}9\ kJ\ mol^{-1}$$

Όμως, είχαν να αντιμετωπίσουν τις αρχές της θερμοδυναμικής που τους απέτρεπε να κάνουν κάτι τέτοιο, καθώς η τιμή ΔG^o της παραπάνω μετατροπής είναι θετική. Η λύση στο θέμα δόθηκε πολύ αργότερα, όταν βρέθηκε ότι υπό εξαιρετικά υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (π.χ. 2100 °C και 100000 atm) η τιμή του ΔG^o παίρνει αρνητική τιμή, δηλαδή η αντίδραση καθίσταται θερμοδυναμικά δυνατή. Έτσι, άνοιξε ο δρόμος για την παραγωγή βιομηχανικής χρήσης διαμαντιού (με πολύ υψηλό βέβαια κόστος), που υπολογίζεται σε 1 εκατομμύριο καράτια το χρόνο.





Ο γραφίτης (πάνω) και το διαμάντι (κάτω) αποτελούν αλλοτροπικές μορφές του ίδιου στοιχείου.

Θερμοδυναμική στην οικοδομική

Η δημιουργία αταξίας (δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα) φαίνεται πολλές φορές να έρχεται σε αντίφαση με την καθημερινή πρακτική. Για παράδειγμα το κτίσιμο ενός σπιτιού μειώνει την αταξία της ύλης. Όμως, αν προσέξουμε περισσότερο τους υπολογισμούς μας, θα διαπιστώσουμε ότι τα οικοδομικά υλικά που χρειάστηκαν για το στήσιμο της οικοδομής, προκάλεσαν τόσο μεγάλη αναταραχή, αταξία δηλαδή στο σύμπαν (π.χ. εξόρυξη ορυκτών για την παραγωγή μετάλλων και ασβέστη, κοπή δέντρων για τη ξυλεία κλπ.), ώστε συνολικά η εντροπία αυξάνεται.

Θερμοδυναμική στον αθλητισμό (ψυχρές και θερμές κύστες)

Στους μικροτραυματισμούς αθλητών πολλές φορές γίνεται χρήση ψυχρών επιθεμάτων, όπως είναι οι κύστες με πάγο. Εναλλακτικά, αντί πάγου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις «ψυχρές κύστες». Μια ψυχρή κύστη είναι ένα σακουλάκι που περιέχει νιτρικό αμμώνιο, NH_4NO_3, το οποίο είναι λευκή κρυσταλλική σκόνη και νερό το οποίο χωρίζεται από το νιτρικό αμμώνιο με ειδική μεμβράνη. Όταν χρειαστούμε το ψυχρό επίθεμα, σπάμε τη μεμβράνη που χωρίζει το νιτρικό αμμώνιο από το νερό, οπότε το νιτρικό αμμώνιο αρχίζει να διαλύεται στο νερό. Η διάλυση του NH_4NO_3 είναι ενδόθερμο φαινόμενο :

$$NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) \quad \Delta H^o = +26\ kJ$$

Κατά τη διάλυση του νιτρικού αμμωνίου απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον, που είναι το τραυματισμένο μέλος του αθλητή, το οποίο κατ' αυτό τον τρόπο ψύχεται.

Οι ορειβάτες, συχνά στις ορειβατικές εξορμήσεις τους κατά το χειμώνα έχουν στα σύνεργά τους «θερμές κύστες» για την περίπτωση που χρειαστεί να θερμανθούν επειγόντως. Αυτές οι «θερμές κύστες» περιέχουν, όπως και στις «ψυχρές κύστες», άλας και νερό. Η διάλυση αυτών των αλάτων πρέπει να είναι εξώθερμο φαινόμενο, ώστε να αποδώσει θερμότητα στο περιβάλλον. Τα άλατα που περιέχονται στις «θερμές κύστες» είναι συνήθως $CaCl_2$ ή $MgSO_4$, των οποίων η διάλυση στο νερό εκφράζεται με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:

$CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \quad \Delta H^o = -81$ kJ

$MgSO_4(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad \Delta H^o = -91$ kJ.

Και οι δύο περιπτώσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω, αποτελούν εφαρμογή του νόμου διατηρήσεως ενέργειας (πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα). Δηλαδή, η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά τη διάλυση ισούται με την ενέργεια που κερδίζει ή χάνει ο αθλητής.

Θερμοδυναμική στην οικονομία

Ιδιαίτερα καρποφόρα είναι επίσης η εφαρμογή των αρχών της θερμοδυναμικής στις οικονομικές επιστήμες, αφού το χρήμα μπορεί να θεωρηθεί ως αποθηκευμένη ενέργεια, ενώ η αγορά αγαθών έχει σχέση με την κατανάλωση ενέργειας. Ο πληθωρισμός, εξ άλλου, πάντοτε αυξάνει, όπως η εντροπία. Όσο πλησιάζει προς ένα μέγιστο, τόσο η αγοραστική δύναμη πέφτει.

Γνωρίζεις ότι.....

Εντροπία και φυσικό περιβάλλον

Όταν κανείς εφαρμόζει τις μεγάλες και γενικές αρχές της Θερμοδυναμικής σε διαδικασίες και φαινόμενα καθημερινής ζωής πρέπει να το κάνει με μεγάλη προσοχή. Έτσι π.χ. ένας αμύητος μπορεί να παρατηρήσει, ότι διαδικασίες που αφορούν ζωντανούς οργανισμούς παραβιάζουν φανερά το *δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα* (αυξανόμενης εντροπίας). Κι΄αυτό γιατί η ύλη σ' ένα οργανισμό είναι πολύ πιο τακτικά οργανωμένη σε σχέση με αυτή των τροφίμων που λαμβάνει. Θα πρέπει λοιπόν να γίνουν ορισμένες ουσιώδεις διευκρινήσεις.

Οι γενικές αρχές των θερμοδυναμικών σχέσεων έγιναν αναφορικά με μία ή περισσότερες ιδανικές συνθήκες τις οποίες οι επιστήμονες προσεγγίζουν στα πειράματα τα οποία κάνουν προκειμένου να ελέγξουν τους νόμους και τις θεωρίες. Παραδείγματα τέτοιων, ιδανικών, συνθηκών είναι το ***ισόθερμο*** (το σύστημα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία κατά την διάρκεια του πειράματος ή τουλάχιστον οι αρχικές και τελικές μετρήσεις έγιναν στην ίδια θερμοκρασία). Άλλες συνθήκες είναι το ***ισοβαρές*** (ίδια πίεση) και το ***αδιαβατικό*** (το σύστημα είναι απομονωμένο, ώστε να μη δίνει ή παίρνει θερμότητα από το περιβάλλον).

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο: «σ' ένα απομονωμένο (αδιαβατικά κλειστό) σύστημα κάθε αυθόρμητη μεταβολή συνοδεύεται από αύξηση της *εντροπίας* του συστήματος». Όμως ένα αδιαβατικό σύστημα είναι ένα ειδικό σύστημα, το οποίο μπορεί σε κάποιο βαθμό να προσεγγίσει κανείς στο εργαστήριο, με πολύ καλά μονωμένο δοχείο, και μόνο για μικρό χρονικό διάστημα. Στη φύση μέρη μόνο των συστημάτων μπορούν να προσεγγίσουν αδιαβατικές μεταβολές. Για παράδειγμα μεγάλη ατμοσφαιρική ανατάραξη μπορεί να προκαλέσει μεταφορά μεγάλων μαζών αέρα τόσο γρήγορα, ώστε μέρος αυτού, του αέρα, να εκτονωθεί λόγω της πτώσης πίεσης και να ψυχθεί κάτω από, σχεδόν, αδιαβατικές συνθήκες. Ο πλανήτης Γη δεν είναι αδιαβατικό σύστημα. Κάθε άλλο παρά απομονωμένος είναι μια και δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας από τον Ήλιο και επανεκπέμπει ακτινοβολία μικρής ενέργειας, μεγάλου μήκους κύματος, προς το διάστημα. Η ακτινοβολία του Ήλιου είναι πηγή ενέργειας η οποία καθιστά δυνατές αντιδράσεις στους ζώντες οργανισμούς, οι οποίες δεν είναι ναι αυθόρμητες με την θερμοδυναμική σημασία του όρου. Έτσι λοιπόν κάθε ζώο βρίσκεται σε συνεχή επίδραση με το περιβάλλον του και δέχεται ενέργεια απ΄ αυτό γι΄ αυτό θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως «αντιεντροπικό», σύμφωνα με τους κανόνες των ανοικτών συστημάτων.

Οι φιλόσοφοι εφάρμοσαν τον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο στο τεράστιας κλίμακας μονωμένο σύστημα, το *σύμπαν*. Αν εξ ορισμού το σύμπαν είναι ένα αδιαβατικό σύστημα, τότε σ΄ αυτό το τελικό αποτέλεσμα όλων των φυσικών φαινομένων θα είναι η αύξηση της εντροπίας του. Τότε το «τέλος» έρχεται σαν μία κατάσταση μεγίστης αταξίας με θερμοκρασίες της ύλης κοντά στο απόλυτο μηδέν και μηδενική διαθέσιμη ενέργεια. «Τέλος» το οποίο αναφέρεται σαν ο *θερμικός θάνατος του σύμπαντος*. Ευτυχώς που στην καθόλου αυτή ενθαρρυντική προοπτική, δεν μετράει ο παράγων χρόνος. Αυτό σημαίνει ότι για να φτάσουμε στο σημείο αυτό θα χρειαστούν δισεκατομμύρια χρόνια. Εξ' άλλου σύμφωνα με ένα πιθανότερο σενάριο, θα προηγηθεί η διαστολή του Ήλιου, η υπερθέρμανση θα καταστρέψει τη ζωή και τελικά ο Ήλιος θα μας «καταπιεί».

Ανακεφαλαίωση

1. Πρώτος θερμοδυναμικός νόμος: $\Delta U = q + w$.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος ή πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα εκφράζει την αρχή διατήρησης ενέργειας. Δηλαδή ενέργεια μπορεί να ανταλλάσσεται μεταξύ συστήματος και περιβάλλοντος, αλλά η ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή.

2. Ορισμός ενθαλπίας: $H = U + PV$

3. Η πρότυπη ενθαλπία ΔH^o μιας αντίδρασης, αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση (25 °C, 1 atm, c =1M) και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\Delta H^\circ_{\text{αντίδρασης}} = \Sigma n \Delta H^\circ_{f\ \text{προϊόντων}} - \Sigma m \Delta H^\circ_{f\ \text{αντιδρώντων}}$$

4. Η εντροπία είναι το μέτρο της αταξίας του συστήματος και συμβολίζεται με S. Και όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός αταξίας του συστήματος, τόσο μεγαλύτερη είναι η εντροπία αυτού. Επίσης, $S_{\text{αερίου}} >> S_{\text{υγρού}} > S_{\text{στερεού}}$.

5. Η ΔS° αντίδρασης υπολογίζεται από τις πρότυπες εντροπίες των αντιδρώντων και προϊόντων με βάση τη σχέση:

$$\Delta S^\circ = \Sigma n S^\circ_{\text{προϊόντων}} - \Sigma m S^\circ_{\text{αντιδρώντων}}.$$

6. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ολική εντροπία του σύμπαντος, δηλαδή του συστήματος και του περιβάλλοντος, αυξάνεται. Συνεπώς, όλες οι αυθόρμητες μεταβολές οδηγούν σε αύξηση της εντροπίας του σύμπαντος. Δηλαδή, $\Delta S_{\text{συστήματος}} + \Delta S_{\text{περιβάλλοντος}} > 0$

7. Η ελευθέρα ενέργεια, G, ορίζεται : $G = H - TS$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια αντίδραση που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

8. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG, για μια χημική ή φυσική αυθόρμητη μεταβολή σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι αρνητική. Δηλαδή, $\Delta G < 0$.

9. Η πρότυπη τιμή ΔG^o (25 °C, 1atm, c = 1M) μιας αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση: $\Delta G^\circ = \Sigma n \Delta G^\circ_{f\ \text{προϊόντων}} - \Sigma m \Delta G^\circ_{f\ \text{αντιδρώντων}}$

10. Σχέση μεταξύ ΔG^o και σταθεράς ισορροπίας: $\Delta G^\circ = -RT\ln K$

Λέξεις - κλειδιά

Χημική θερμοδυναμική

Σύστημα - Περιβάλλον

Ανοικτό - Κλειστό - Απομονωμένο

Εσωτερική ενέργεια

Ενθαλπία

Εντροπία

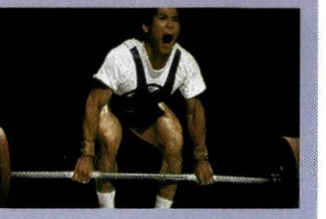
Αυθόρμητη μεταβολή

Αταξία

Ελεύθερη ενέργεια

Πρότυπες καταστάσεις

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα



Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι σύστημα; Τι είναι περιβάλλον;

2. Τι αναφέρει ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος;

3. Πώς ορίζεται η ενθαλπία;

4. Πώς ονομάζεται και πώς συμβολίζεται το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος;

5. Τι αναφέρει ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος;

6. Με την πάροδο του χρόνου τι παθαίνει η ενέργεια και τι η εντροπία του σύμπαντος;

7. Πώς ορίζεται η ελεύθερη ενέργεια (G) ενός συστήματος;

8. Πώς υπολογίζεται η μεταβολή ΔG° αν γνωρίζουμε τις τιμές των ΔH° και ΔS° ενός συστήματος;

9. Τι μεταβολή έχει η ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος στις αυθόρμητες μεταβολές;

10. Ποιοι παράγοντες επηρεάζουν το πρόσημο της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας μιας αντίδρασης;

11. Ποια σχέση συνδέει τη ΔG° αμφίδρομης αντίδρασης και την K_p σε θερμοκρασία T;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Πρώτος Θερμοδυναμικός νόμος

12. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.

α. Σε απομονωμένο σύστημα η εσωτερική ενέργεια παραμένει …….. .

β. Αέριο σύστημα βρίσκεται σε δοχείο και συμπιέζεται, ενώ συγχρόνως θερμαίνεται με προσφορά θερμότητας από το περιβάλλον. Αποτέλεσμα των μεταβολών αυτών είναι η εσωτερική…… … του συστήματος να ……

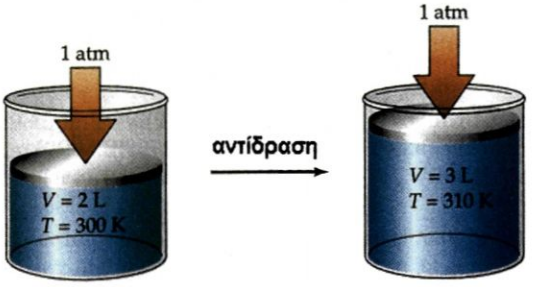
13. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Η εσωτερική ενέργεια ενός ανοικτού συστήματος παραμένει σταθερή.

β. Η εσωτερική ενέργεια κλειστού συστήματος παραμένει σταθερή.

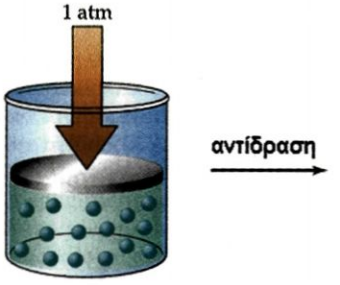
γ. Σε μια εξώθερμη αντίδραση η μεταβολή της ενθαλπίας είναι θετική ($\Delta H > 0$).

14. Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση που γίνεται στο δοχείο προκαλεί αύξηση του όγκου και της θερμοκρασίας του συστήματος, όπως φαίνεται στο σχήμα:



α. τότε παράγεται ή καταναλώνεται έργο, *w*, από το σύστημα ; Αν ναι ποιο είναι το πρόσημα του *w*;
β. έχει προσφερθεί ή απορροφηθεί θερμότητα, *q*, προς ή από το σύστημα ; Αν ναι ποιο είναι το πρόσημο του *q*;

15. Να σχεδιάσετε το σύστημα όταν:
α. έχει προσφερθεί έργο πίεσης - όγκου στο σύστημα
β. έχει απορροφηθεί έργο πίεσης - όγκου από το σύστημα.



16. Κατά την αντίδραση: $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$ που γίνεται σε δοχείο με κινητό έμβολο εκτελείται έργο εκτόνωσης 12 kJ και ελευθερώνεται θερμότητα 30 kJ. Ποια είναι η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος;

-42 kJ

17. Αέρια A*(g)* και B*(g)* βρίσκονται σε δοχείο με κινητό έμβολο. Στο σύστημα προσφέρεται θερμότητα 50 kJ, οπότε τα αέρια αντιδρούν σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g) + \Delta(g)$. Κατ' αυτό τον τρόπο λαμβάνει χώρα εκτόνωση υπό σταθερή πίεση και παράγεται έργο 30 kJ. Να υπολογίσετε τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος.

+20 kJ

* **18.** Να υπολογίσετε την τιμή της $\Delta H°$ της αντίδρασης:
$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3S(s) + 2H_2O(l)$
χρησιμοποιώντας τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων, που παίρνουν μέρος στην αντίδραση, $H_2S(g)$: -20,6 kJ mol^{-1}, $SO_2(g)$: -296,9 kJ mol^{-1}, $H_2O(l)$: -285,9 kJ mol^{-1}.

-233,7 kJ

* **19.** α. Να υπολογίσετε την τιμή της $\Delta H°$ της αντίδρασης:
$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$

χρησιμοποιώντας τις πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού:
$Fe_2O_3(s)$: -822,2 kJ mol^{-1} και $Al_2O_3(s)$: 1675,7 kJ mol^{-1}
β. Το μίγμα Al και Fe_2O_3 ονομάζεται θερμίτης και η θερμότητα που ελευθερώνεται κατά την αντίδραση χρησιμοποιείται για τη θέρμανση, τήξη και στη συνέχεια συγκόλληση σιδηροτροχιών. Πόση θερμότητα θα ελευθερωθεί, αν αντιδράσει πλήρως ποσότητα θερμίτη που περιέχει 1 kg Al και 1,6 kg Fe_2O_3.

α. –853,5 kJ β. 8535 kJ

β. Δεύτερος Θερμοδυναμικός νόμος

20. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:
α. Το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος εκφράζεται με μια θερμοδυναμική ιδιότητα που ονομάζεται ……
β. Σε κάθε αυθόρμητη …… η ολική …… του σύμπαντος ……..

21. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.
α. Η ενέργεια του σύμπαντος με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται.
β. Η εντροπία του σύμπαντος με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται.
γ. Σε μια αυθόρμητη μεταβολή η ελευθέρα ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται.
δ. Σε θερμοκρασία 25 °C ισχύει η σχέση: $\Delta G° = \Delta S°$

*** 22.** Να αντιστοιχίσετε τις ποσότητες των ουσιών της πρώτης στήλης με τις πρότυπες εντροπίες της δεύτερης στήλης.

Ποσότητα	$S°$
2 mol $Cl_2(g)$	5,7 J K^{-1}
1 mol $H_2O(l)$	223 J K^{-1}
1 mol $C(s)$	446 J K^{-1}
1 mol $Cl_2(g)$	70 J K^{-1}

α. –131,9 J·K^{-1}
β. +140,9 J·K^{-1}

23. Να προβλέψετε χωρίς υπολογισμούς το πρόσημο του $\Delta S°$ για τις αντιδράσεις:
α. $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$
β. $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

24. Να προβλέψετε χωρίς υπολογισμούς το πρόσημο $\Delta S°$ για τις αντιδράσεις:
α. $2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$
β. $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$

α. 494,1 J·K^{-1}
β. 179,5 J·K^{-1}

*** 25.** Να βρείτε την τιμή του $\Delta S°$ των αντιδράσεων της άσκησης 23, δηλαδή:
α. $CO(g) + Cl_2(g) \rightarrow COCl_2(g)$
β. $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

με βάση τις τιμές των $S°$ που αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα και να συγκριθούν οι τιμές με την πρόβλεψη που έγινε στην άσκηση 23.

ουσία	$CO(g)$	$Cl_2(g)$	$COCl_2(g)$	$H_2O_2(l)$	$H_2O(l)$	$O_2(g)$
$S°$/ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	197,9	223	289	102	70	204,9

* **26.** Να βρείτε την τιμή του $\Delta S°$ των αντιδράσεων της άσκησης 24, δηλαδή:

α. $2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$

β. $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$

με βάση τις τιμές των $S°$ που αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα και να συγκριθούν οι τιμές με την πρόβλεψη που έγινε στην άσκηση 24.

ουσία	$KClO_3(s)$	$KCl(s)$	$O_2(g)$	$C(s)$	$CO(g)$
$S°$/ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	143	82,7	204,9	5,7	197,9

27. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ενθαλπία του συστήματος ελαττώνεται.

β. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η εντροπία του συστήματος αυξάνεται.

γ. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η εντροπία του σύμπαντος αυξάνεται.

δ. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος παραμένει σταθερή.

ε. Σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται.

* **28.** Για ποιες θερμοκρασίες είναι αυθόρμητη η αντίδραση με:

α. $\Delta H = -12,6$ kJ και $\Delta S = 42\ J \cdot K^{-1}$

β. $\Delta H = +12,6$ kJ και $\Delta S = 42\ J \cdot K^{-1}$

α. Σε όλες τις θερμοκρασίες,
β. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 K.

* **29.** α. Σε ποιες συνθήκες και υπό ποια προϋπόθεση μια ενδόθερμη αντίδραση μπορεί να προχωρήσει αυθόρμητα;

β. Να εξηγήσετε γιατί στις περισσότερες των περιπτώσεων η τιμή του $\Delta H°$ μας δίνει τη δυνατότητα να προβλέψουμε αν η αντίδραση είναι αυθόρμητη.

* **30.** Να βρεθεί η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης:

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

αν δίνονται για την αντίδραση:

$\Delta H° = -171,6$ kJ και $\Delta S° = 322\ J \cdot K^{-1}$

$\Delta G° = -75,6$ kJ

* **31.** α. Να βρεθεί η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας στους 25 °C και $P = 1$ atm, της αντίδρασης: $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

αν δίνονται για την αντίδραση: $\Delta H° = -177,2$ kJ και $\Delta S° = -285\ J \cdot K^{-1}$

β. Η αντίδραση αυτή είναι αυθόρμητη στους 25 °C και p=1 atm;

α. $\Delta G° = -92,27$ kJ β. ναι

Γενικά Προβλήματα

**32. Η παραγωγή MgO από το $MgCO_3$ στηρίζεται στην αντίδραση:

$$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

α. Να βρεθεί η $\Delta G°$ της αντίδρασης από τα δεδομένα του πίνακα:

ουσία	$MgCO_3(s)$	$MgO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta H°_{σχημ}$ / kJ·mol^{-1}	-1112,9	-601,7	-393,7
$S°$ / J·mol^{-1}·K^{-1}	65,7	26,8	197,9

β. Να βρεθεί η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για να αρχίσει η διάσπαση του $MgCO_3$.

α. ΔG= 70,02 kJ, β. 739 K

**33. α. Να βρεθεί η πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας $\Delta G°$ της αντίδρασης:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

με βάση τα δεδομένα του πίνακα:

ουσία	$CaO(s)$	$Ca(OH)_2(s)$	$H_2O(l)$
$\Delta H°_{σχημ}$ / kJ·mol^{-1}	-636,5	-986,6	-285,9
$S°$ / J·mol^{-1}·K^{-1}	39,7	76,1	70

β. Η αντίδραση αυτή είναι αυθόρμητη στους 25 °C και p= 1 atm;

**34. α. Να υπολογιστεί η $\Delta G°$ για τη μετατροπή:

$$C(διαμάντι) \rightarrow C(γραφίτης)$$

β. Είναι αυθόρμητη η μεταβολή στους 25 °C;

γ. Αν ναι, γιατί τα διαμάντια δε μετατρέπονται σε «κάρβουνο» (γραφίτης) στους 25 °C; Δίνονται:

$\Delta H°_{σχημ(γραφίτης)} = 0$ $\quad$ $S°_{γραφίτης} = 5,69$ J·mol^{-1}·K^{-1}

$\Delta H°_{σχημ(διαμάντι)} = 1,9$ kJ/mol $\quad$ $S°_{διαμάντι} = 2,4$ J·mol^{-1}·K^{-1}

α. –7512 kJ, β. ναι

* 35. Η θερμότητα τήξεως του βενζολίου είναι 10,9 kJ/mol και το σημείο τήξεως του βενζολίου σε πίεση 1 atm είναι 5,5 °C. Να βρεθεί η εντροπία τήξεως του βενζολίου.

-2,87 kJ

Υποδ: στο σημείο τήξεως υπάρχει ισορροπία: $C_6H_6(s) \leftrightarrows C_6H_6(l)$
39,1 J·K^{-1}·mol^{-1}

**36. α. Να βρεθεί η $\Delta G°$ της αντίδρασης:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

με βάση τις πληροφορίες του πίνακα:

ουσία	$CH_4(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta G°$ / kJ·mol^{-1}	-50,8	0	-394,4	-237,2

β. Η καύση του CH_4 είναι αυθόρμητο φαινόμενο στους 25 °C και p=1 atm;

γ. Γιατί δε γίνεται αυτόματα η καύση του CH_4 που περιέχεται στο φυσικό αέριο, αλλά χρειάζεται σπινθήρας για να ξεκινήσει η αντίδραση;

α. –810 kJ,
β. είναι, γ. Λόγω μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης

37. Να υπολογιστεί η K_p της αντίδρασης:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

αν δίνονται $\Delta G^\circ_{\sigma\chi}$: $PCl_5(g)$: -325 kJ·mol^{-1}, PCl_3: -286 kJ·mol^{-1} και Cl_2: 0.

Υποδ: Χρησιμοποιείστε τη σχέση: $\Delta G^\circ = -2{,}3\ RT\log K_p$

38. Να υπολογιστεί α. η ΔG° και β. η K_p της αντίδρασης στους 25 °C.

$$2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

αν $\Delta G^\circ_{\sigma\chi\eta\mu}$: $H_2O(g)$= -228,6 kJ/mol

Υποδ: Χρησιμοποιείστε τη σχέση: $\Delta G^\circ = -2{,}3\ RT\log K_p$

α. 457,2 kJ β. $4{,}5 \cdot 10^{-81}$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

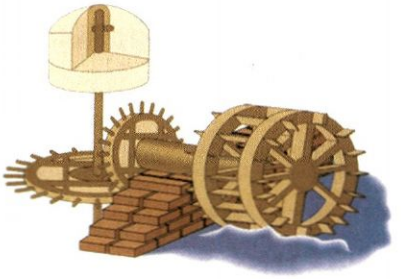
3. α. Λ, β. Σ, γ. Λ

21. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ

23. α –, β +

24. α +, β +

27. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε.Σ

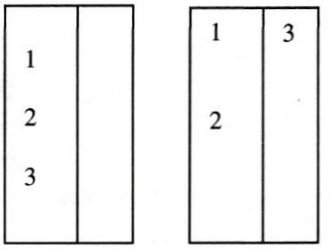


Δραστηριότητα

Εντροπία - Πιθανότητες - Τυχαίο

Ένα από τα πιο πετυχημένα μοντέλα, που εξηγεί πως εξελίσσονται τα διάφορα φαινόμενα, είναι το μοντέλο των πιθανοτήτων. Προσπαθήστε μέσα από τα παρακάτω παραδείγματα - προβλήματα να κατανοήσετε την έννοια του πιθανού και να βρείτε τις πρώτες απλές μαθηματικές σχέσεις που εκφράζουν την πιθανότητα.

1. Στο παρακάτω σχήμα δίνονται ζεύγη ορθογωνίων στα οποία τοποθετούνται αριθμημένες μάρκες (1,2,3,4,.....). Να θεωρήσετε ότι υπάρχουν οι εξής δύο εκδοχές : Η μία είναι όλες οι μάρκες να είναι στο ένα ορθογώνιο και η άλλη να υπάρχουν μάρκες και στα δύο ορθογώνια (χωρίς καμιά ιδιαίτερη σχέση μεταξύ τους). Ανά μία, από αυτές τις δύο εκδοχές, φαίνονται στο παρακάτω σχήμα με τρεις μάρκες.



Ξεκινήστε από μία, δύο, τρεις μάρκες και καταλήξτε στη γενική σχέση που να δίνει το συνολικό αριθμό των δυνατών τοποθετήσεων. Να υπολογίσετε ποια είναι η πιθανότητα να βρεθούν όλες οι μάρκες σε ένα ορθογώνιο. Σκεφθείτε τώρα ότι οι "μάρκες" είναι τα μόρια ενός αερίου τα οποία περιέχονται σε όγκο 1 L σε STP. Ποια είναι η πιθανότητα να βρεθούν όλα μόρια στο ένα ορθογώνιο;

2. Θεωρείστε ότι σε ένα τοίχο υπάρχουν πέντε ράφια τα οποία αρχίζουν από το πάτωμα και απέχουν μεταξύ τους 1 m , όπως φαίνεται στο σχήμα:

4 _____
3 _____
2 _____
1 _____
0 _____

Σε αυτά πρέπει να τοποθετήσετε βάρη του ενός κιλού, ώστε πάντα το άθροισμα της δυναμικής τους ενέργειας να είναι 3 kg·m.

Κάντε ένα διάγραμμα στο οποίο να φαίνονται οι αριθμοί των βαρών του 1 kg σε κάθε ράφι.

Τι θα συνέβαινε αν τα βάρη ήταν του 1,5 kg αντί του ενός ;

Τι θα συνέβαινε αν τα ράφια απείχαν 0,5 m αντί του ενός μέτρου;

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

1-11. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

12-15. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

16. $\Delta U = w + q =$ -12 KJ + (-30 KJ) = -42 KJ
εκτόνωση | εξώθερμη

17. $\Delta U = w + q =$ –30 KJ + 50 KJ = +20 KJ
εκτόνωση | ενδόθερμη

18. $\Delta H^\circ_{\text{αντιδ}} = 3\text{ mol } \Delta H^\circ_{s} + 2\text{ mol } \Delta H^\circ_{H2O} - 2\text{ mol } \Delta H^\circ_{H2S} - 1\text{ mol } \Delta H^\circ_{SO2}$

$$\Delta H^\circ = 0 + 2\text{ mol}\frac{(-285{,}9)\text{ KJ}}{\text{mol}} - 2\text{ mol}\frac{(-20{,}6)\text{ KJ}}{\text{mol}} - 1\text{ mol}\frac{(-296{,}9)\text{ KJ}}{\text{mol}}$$

$\Delta H^\circ = -233{,}7$ KJ

19. α. $\Delta H^\circ_{\text{αντιδ}} = 2\text{ mol } \Delta H^\circ_{Fe} + 1\text{ mol } \Delta H^\circ_{Al2O3} - 2\text{ mol } \Delta H^\circ_{Al} - 1\text{ mol } \Delta H^\circ_{Fe2O3} =$

$$0 - 1\text{ mol}\frac{1675{,}7\text{ KJ}}{\text{mol}} - 0 - 1\text{ mol}\frac{(-822{,}2)\text{ KJ}}{\text{mol}} = -853{,}5\text{ KJ}$$

β. $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe \quad \Delta H^\circ = -853{,}5$ KJ.

αρχ. $\frac{1000}{27}$ mol $\frac{1600}{160}$ mol

αντ. 20 mol 10 mol και ελευθερώνεται θερμότητα: 10·853,5 KJ = 8535 KJ.

20. Απαντάμε εύκολα, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

21. Απαντάμε εύκολα, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

22. Τη μικρότερη εντροπία έχει το στερεό, μετά το υγρό και μετά το αέριο και φυσικά 2 mol $Cl_2(g)$ έχουν διπλάσια $S°$ από 1 mol $Cl_2(g)$.

Άρα: 2 mol $Cl_2(g) \rightarrow 446\ J \cdot K^{-1}$
1 mol $Cl_2(g) \rightarrow 223\ J \cdot K^{-1}$
1 mol $H_2O(l) \rightarrow 70\ J \cdot K^{-1}$
1 mol $C(s) \rightarrow 5{,}7\ J \cdot K^{-1}$

23. α. Επειδή από 2 mol αερίων προκύπτει 1 mol αερίου, θα είναι: $S°_{\pi\rho} < S°_{\alpha\nu\tau}$ και $\Delta S° = S°_{\pi\rho} - S°_{\alpha\nu\tau} < 0$.
β. Στην περίπτωση αυτή επειδή στα αντιδρώντα υπάρχουν 2 mol υγρού και στα προϊόντα 2 mol υγρού και 1 mol αερίου, θα είναι: $S°_{\pi\rho} > S°_{\alpha\nu\tau}$ και $\Delta S° = S°_{\pi\rho} - S°_{\alpha\nu\tau} > 0$.

24. α. Σύμφωνα με όσα αναφέραμε προηγουμένως θα είναι:
$S°_{\pi\rho} > S°_{\alpha\nu\tau}$ και $\Delta S° = S°_{\pi\rho} - S°_{\alpha\nu\tau} > 0$.
β. $S°_{\pi\rho} > S°_{\alpha\nu\tau}$ και $\Delta S° = S°_{\pi\rho} - S°_{\alpha\nu\tau} > 0$.

25. α. $\Delta S°_{\alpha\nu\tau\iota\delta} = 1\ mol\ S°_{COCl2} - 1\ mol\ S°_{CO} - 1\ mol\ S°_{Cl2} =$
$= 289\ J \cdot K^{-1} - 197{,}9\ J \cdot K^{-1} - 223\ J \cdot K^{-1} = -131{,}9\ J \cdot K^{-1}$
β. $\Delta S°_{\alpha\nu\tau\iota\delta} = 2\ mol\ S°_{H2O} + 1\ mol\ S°_{O2} - 2\ mol\ S°_{H2O2} =$
$2\ mol\ 70\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} + 1\ mol\ 204{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$- 2\ mol\ 102\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 140\ J \cdot K^{-1} + 204{,}9\ J \cdot K^{-1} - 204\ J \cdot K^{-1}$
$= 140{,}9\ J \cdot K^{-1}$

26. α. $2KClO_3(s) \rightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$
$\Delta S°_{\alpha\nu\tau\iota\delta} = 2\ mol\ S°_{KCl} + 3\ mol\ S°_{O2} - 2\ mol\ S°_{KClO3} =$
$2\ mol\ 82{,}7\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} + 3\ mol\ 204{,}9\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$- 2\ mol\ 143\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 494{,}1\ J \cdot K^{-1}$

27. α. Λ (υπάρχουν αυθόρμητες ενδόθερμες αντιδράσεις)
β. Λ (του σύμπαντος αυξάνεται οπωσδήποτε)
γ. Σ
δ. Λ (παραμένει σταθερή στην ισορροπία)
ε. Σ

28. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ Για οποιαδήποτε T ισχύει, άρα σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow \mathrm{T} > \frac{12600\ \mathrm{J}}{42\ \mathrm{JK}} \Rightarrow T > 300$$

άρα είναι αυθόρμητη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 K.

29. α. Θα πρέπει να είναι τέτοια η τιμή του $T\Delta S$ (σημαντικά μεγάλη), ώστε: $\Delta H - T\Delta S < 0$

β. Συνήθως το $|\Delta H^\circ|$ είναι πολύ μεγαλύτερο από το $|T\Delta S|$ και αν $\Delta H^\circ < 0$ (εξώθερμη αντίδραση) είναι και $\Delta G < 0$ (αυθόρμητη μεταβολή) και αν $\Delta H^\circ > 0$ (ενδόθερμη μεταβολή) είναι και $\Delta G > 0$ (μη αυθόρμητη μεταβολή).

30. $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -171{,}6\ \mathrm{KJ} - 298\ \mathrm{K}(-322)\mathrm{JK}^{-1} =$

$= -171{,}6\ \mathrm{KJ} + 95{,}96\ \mathrm{KJ} = -75{,}64\ \mathrm{KJ}$

31. α. $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4Cl(s)$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -177{,}2\ \mathrm{KJ} - 298\ \mathrm{K}(-285)\mathrm{JK}^{-1} =$

$= -177{,}2\ \mathrm{KJ} + 84{,}93\ \mathrm{KJ} = -92{,}27\ \mathrm{KJ}$

β. Αφού $\Delta G^\circ < 0$ είναι αυθόρμητη.

Γενικά προβλήματα

32. $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

α. Βρίσκουμε τη ΔH°, τη ΔS° και στη συνέχεια τη ΔG°.

$\Delta H^\circ_{\text{αντιδ}} = 1\ \mathrm{mol}\ \Delta H^\circ_{MgO} + 1\ \mathrm{mol}\ \Delta H^\circ_{CO2} - 1\ \mathrm{mol}\ \Delta H^\circ_{MgCO3} =$

$$1\ \mathrm{mol}\frac{(-601{,}7)\mathrm{KJ}}{\mathrm{mol}} + 1\ \mathrm{mol}\frac{(-393{,}7)\mathrm{KJ}}{\mathrm{mol}} - 1\ \mathrm{mol}\frac{(-1112{,}9)\mathrm{KJ}}{\mathrm{mol}} = 117{,}5\ \mathrm{KJ}$$

$\Delta S^\circ_{\text{αντιδ}} = 1\ \mathrm{mol}\ S^\circ_{MgO} + 1\ \mathrm{mol}\ S^\circ_{CO2} - 1\ \mathrm{mol}\ S^\circ_{MgCO3} =$

$1\ \mathrm{mol}\ 26{,}8\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} + 1\ \mathrm{mol}\ 197{,}9\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$

$- 1\ \mathrm{mol}\ 65{,}7\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}} = 159\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$

$T\Delta S^\circ = 298\ \mathrm{K}\ 159\ \mathrm{JK}^{-1} = 47{,}38\ \mathrm{KJ}$

$\Delta G^\circ = 117{,}5\ \mathrm{KJ} - 47{,}38\ \mathrm{KJ} = 70{,}12\ \mathrm{KJ}$

β. Για να αρχίσει η διάσπαση πρέπει:

$$\Delta G \le 0 \Rightarrow \Delta H - T\Delta S \le 0 \Rightarrow T \ge \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow T \ge \frac{117500\ \text{J}}{159\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}} \Rightarrow T \ge 739\ \text{K}.$$

33. Λύνουμε την άσκηση όπως την προηγούμενη:
$\Delta H° = -986{,}6$ KJ – (–636,5 KJ) – (–285,9 KJ) = – 64,2 KJ
$T\Delta S° = 298$ K (76,1 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\cdot 1$ mol – 70 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\cdot 1$ mol –
– 39,7 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\cdot 1$ mol) = 10,01 KJ
$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -64{,}2$ KJ – 10,01 KJ = –74,21 KJ
β. Ναι, αφού $\Delta G° < 0$.

34. α. C*(διαμάντι)* → C*(γραφίτης)*
$\Delta H° = 1\ \text{mol}\ \Delta H°_{\gamma\rho} - 1\ \text{mol}\ \Delta H°_{\delta\iota\alpha\mu} = 0 - 1{,}9$ KJ.
$T\Delta S° = 298$ K (1 mol $S°_{\gamma\rho}$ – 1 mol $S°_{\delta\iota\alpha\mu}$) = 298 K·3,29 JK^{-1} = 0,98 KJ
$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -1{,}9$ KJ – 0,98 KJ = –2,88 KJ
β. Είναι

35. $C_6H_6(s) \rightleftharpoons C_6H_6(l)$ $\Delta H° = 10{,}9$ KJ
Ισορροπία: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{10{,}9\ \text{KJ}}{278{,}5\ \text{K}} = 39{,}14\ \text{JK}^{-1}$

36. α. $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$
$\Delta G° = 1\ \text{mol}\ \Delta G°_{CO2} + 2\ \text{mol}\ \Delta G°_{H2O} - 1\ \text{mol}\ \Delta G°_{CH4} - 2\ \text{mol}\ \Delta G°_{O2} =$
= 1 mol (–394,4 KJ mol^{-1}) + 2 mol (–237,2 KJ mol^{-1}) –
– 1 mol (–50,8 KJ mol^{-1}) – 0 = – 818 KJ
β. Είναι, γιατί $\Delta G > 0$
γ. Λόγω μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης.

37. $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
$\Delta G° = 1\ \text{mol}\ \Delta G°_{PCl3} + 1\ \text{mol}\ \Delta G°_{Cl2} - 1\ \text{mol}\ \Delta G°_{PCl5} =$
= 1 mol (–286 KJ mol^{-1}) + 0 – 1 mol (–325 KJ mol^{-1}) = 39 KJ
και από τη σχέση: $\Delta G° = -2{,}3RT\log K_p$ υπολογίζουμε την K_p.

38. Υπολογίζουμε εύκολα όπως στην προηγούμενη άσκηση την ΔG° της

$2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$

και βρίσκουμε: $\Delta G^\circ = 457{,}2$ KJ

και από τη σχέση: $\Delta G^\circ = -2{,}3RT\log K_p$ υπολογίζουμε την K_p.

3

ΟΞΕΑ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

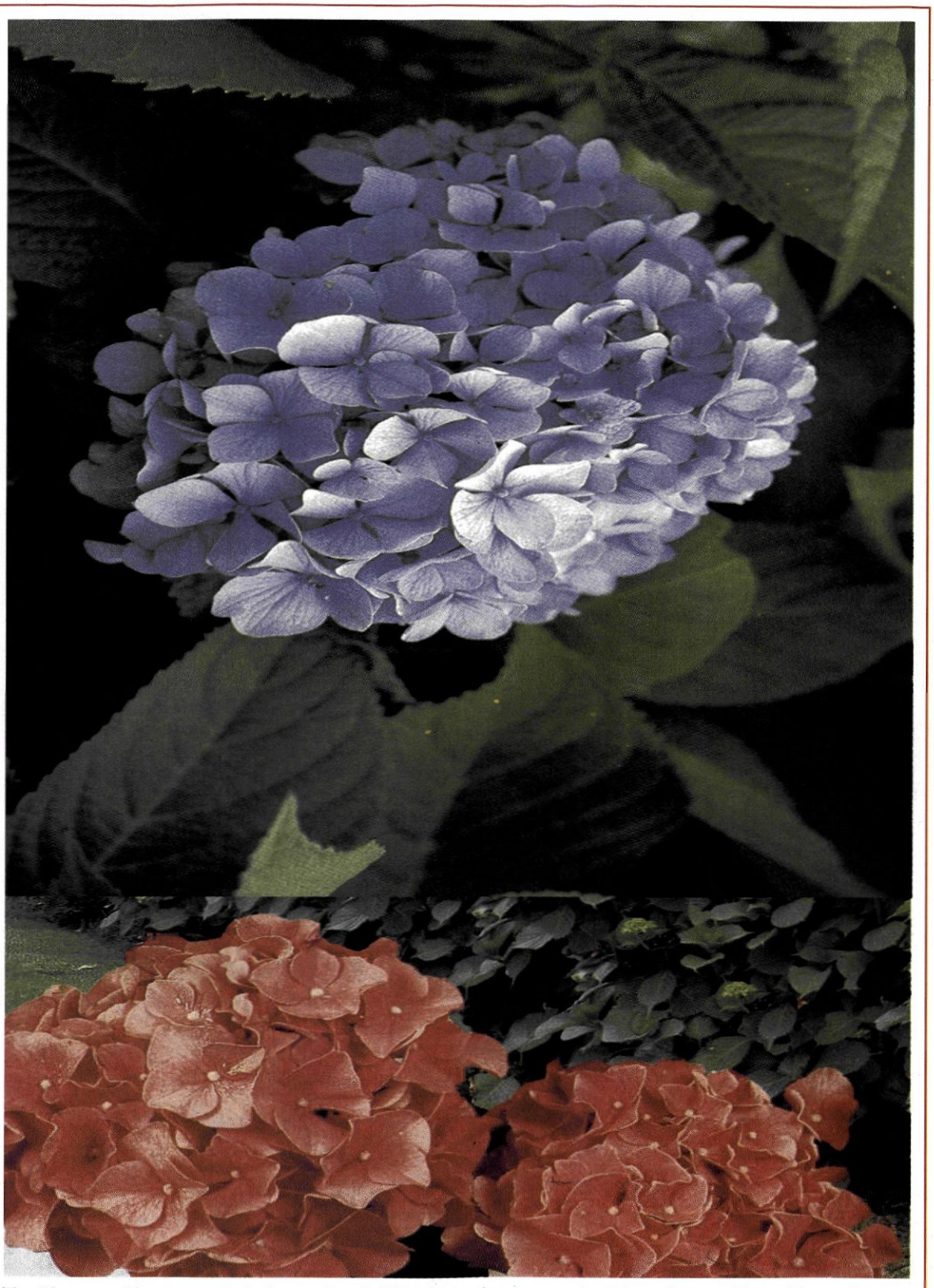
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.1 Οξέα και βάσεις κατά Brönsted - Lowry
3.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων
3.3 Ιοντισμός ασθενών οξέων, βάσεων και νερού - pH
3.4 Επίδραση κοινού ιόντος
3.5 Ρυθμιστικά διαλύματα
3.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση (οξυμετρία-αλκαλιμετρία)
3.7 Γινόμενο διαλυτότητας
Ερωτήσεις - προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να ορίζεις τι είναι οξύ και τι βάση με τις αντιλήψεις του Arrhenius και των Brönsted - Lowry και να αναφέρεις χαρακτηριστικές διαφορές ανάμεσα στις δύο θεωρίες.
- Να αναγνωρίζεις από ένα σύνολο ουσιών ποια είναι τα συζυγή ζεύγη οξέων - βάσεων.
- Να ορίζεις τι είναι σχετική ισχύς ενός ηλεκτρολύτη με βάση το βαθμό ιοντισμού και τη σταθερά ιοντισμού. Να περιγράφεις τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ισχύς του ηλεκτρολύτη. Να ταξινομείς τους ηλεκτρολύτες (οξέα και βάσεις) σε ισχυρούς και ασθενείς.
- Να γράφεις τις χημικές εξισώσεις διάστασης ή ιοντισμού των ηλεκτρολυτών και τις αντίστοιχες εκφράσεις της σταθεράς ιοντισμού για τα ασθενή μονοπρωτικά οξέα και βάσεις (K_a, K_b). Να υπολογίζεις τις τιμές των παρακάτω μεγεθών: αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη, συγκεντρώσεις ιόντων στην ισορροπία, βαθμός ιοντισμού, σταθερά ιοντισμού, αν γνωρίζεις τις τιμές ορισμένων εξ αυτών.
- Να ορίζεις τι είναι σταθερά ιοντισμού του νερού, K_w. Να ορίζεις τι είναι pH και να ταξινομείς τα διαλύματα σε όξινα, βασικά και ουδέτερα με βάση τη τιμή του pH. Να υπολογίζεις το pH ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όταν γνωρίζεις τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη.
- Να περιγράφεις την επίδραση κοινού ιόντος και να αναφέρεις τις συνέπειες που έχει στο βαθμό ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη.
- Να ορίζεις τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα και να αναφέρεις τρόπους παρασκευής αυτών, δίνοντας σχετικά παραδείγματα. Να εξηγείς τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων και να επισημαίνεις τη χρησιμότητα τους.
- Να ορίζεις τι είναι δείκτες, να εξηγείς τη δράση τους και να αναφέρεις τη χρησιμότητα τους στην ογκομετρική ανάλυση.
- Να ορίζεις τι είναι γινόμενο διαλυτότητας (K_s), να υπολογίζεις τη διαλυτότητα ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη και να προβλέπεις το σχηματισμό ή όχι ενός ιζήματος με βάση την τιμή του K_s.



Τα οξέα και οι βάσεις αποτελούν έννοιες θεμελιώδους σημασίας στη χημεία. Η χημεία των οξέων - βάσεων έχει πάρα πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, βιολογία, ιατρική, φαρμακευτική, γεωργία κλπ. Στην καθημερινή ζωή απίστευτα πράγματα μπορούν να ερμηνευθούν με τη λογική των οξέων - βάσεων. Για παράδειγμα τα άνθη της ορτανσία αλλάζουν χρώμα ανάλογα με το pH του χυμού τους. Δηλαδή τα άνθη διαθέτουν κάποιο δείκτη που αλλάζει χρώμα με το pH. Έτσι, υπάρχουν ορτανσίες που σε όξινα εδάφη έχουν μπλε άνθη, σε βασικά ροζ και σε ουδέτερα μοβ. Με ανάλογο τρόπο μπορούν να δοθούν κάποιες ερμηνείες για τις αλλαγές στα χρώματα των φύλλων των δέντρων το φθινόπωρο. Με τη ψύξη, δηλαδή, αλλάζει το pH (η τιμή του pH επηρεάζεται από τη θερμοκρασία), συνεπώς και το χρώμα των δεικτών που υπάρχουν στα φύλλα.

3 ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

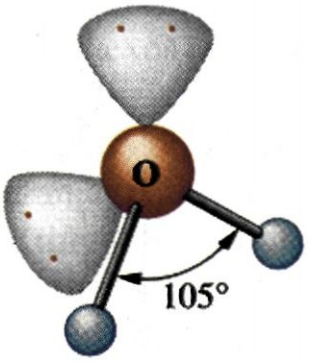
Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό επανερχόμαστε σε ένα «γνωστό» θέμα. Στα «οξέα, βάσεις και άλατα». Όμως τώρα έχουμε «περισσότερα βέλη στη φαρέτρα μας». Μπορούμε πια να αναβαθμίσουμε τις γνώσεις μας πάνω στους ηλεκτρολύτες, βασισμένοι αφενός στις θεωρίες του *χημικού δεσμού* και αφετέρου στη *χημική ισορροπία*. Έτσι, θα ξεκινήσουμε με το μηχανισμό της διάστασης των ιοντικών ή ιοντισμού των μοριακών ενώσεων και τον καθοριστικό ρόλο του νερού. Θα προχωρήσουμε με τη θεωρία των Brönsted - Lowry, ώστε να περιλάβουμε περισσότερες αντιδράσεις μεταξύ οξέων και βάσεων (εξουδετερώσεις). Στη συνέχεια θα γίνει η διάκριση των ηλεκτρολυτών σε ισχυρούς και ασθενείς, στηριζόμενοι κατά κύριο λόγο στη σταθερά ιοντισμού (που είναι μια σταθερά ισορροπίας) και όχι απλά μόνο στο βαθμό ιοντισμού, που είναι η απόδοση της αντίδρασης ιονισμού. Ο αυτοϊοντισμός του νερού θα δώσει τη βάση για τον καταρτισμό της κλίμακας του pH. Η αρχή του *Le Chatelier* θα κάνει την επίδραση κοινού ιόντος «εύκολη υπόθεση». Έτσι, ερμηνεύεται και η δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, των οποίων ο ρόλος έχει μεγάλη σημασία στη φυσιολογία και το περιβάλλον. Το πρώτο μέρος του κεφαλαίου κλείνει με μια εργαστηριακή εφαρμογή των αντιδράσεων οξέων - βάσεων, τον ογκομετρικό προσδιορισμό οξέων ή βάσεων. Στην εφαρμογή αυτή οι δείκτες οξυμετρίας - αλκαλιμετρίας παίζουν καθοριστικό ρόλο. Το κεφάλαιο τελειώνει με μια ετερογενή ισορροπία, την ισορροπία μεταξύ *ιζήματος* και του υπερκείμενου κορεσμένου διαλύματος, που είναι γνωστή ως γινόμενο διαλυτότητας.

3.1 Οξέα - Βάσεις

Ιοντικά υδατικά διαλύματα

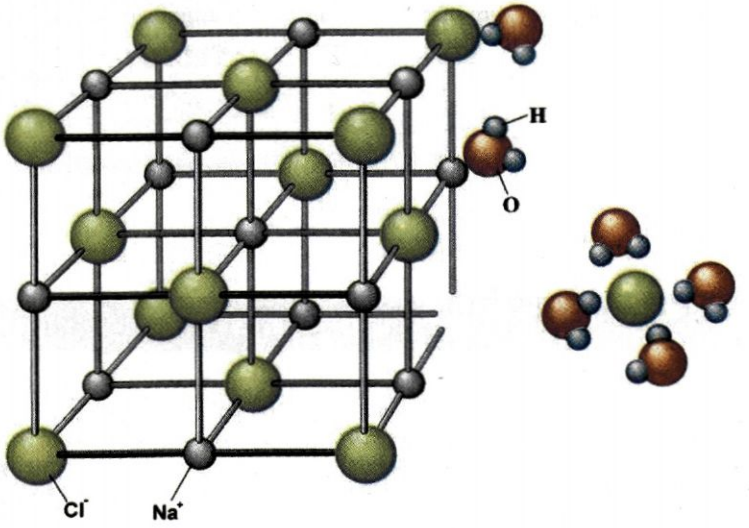
Ο ρόλος των διαλυμάτων είναι σημαντικότατος. Για παράδειγμα οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις γίνονται σε διαλύματα, καθώς ο διαλύτης φέρνει σε στενή επαφή τα αντιδρώντα συστατικά, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνει. Σ' αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε κατά κύριο λόγο τα ιοντικά υδατικά διαλύματα, όπου ο διαλύτης είναι το νερό (H_2O). Το νερό έχει μια ξεχωριστή θέση ανάμεσα στους υγρούς διαλύτες λόγω των ιδιοτήτων του, που οφείλονται στη μοριακή δομή του (βλέπε σχήμα 3.1) και της μεγάλης αφθονίας του στη φύση.



ΣΧΗΜΑ 3.1 Εικονική παρουσίαση της δομής του νερού με μοριακό μοντέλο.

Οι ιοντικές ενώσεις γενικώς διαλύονται στο νερό. Αυτές που διαλύονται πολύ ονομάζονται ευδιάλυτες και αυτές που διαλύονται λίγο, δυσδιάλυτες. Ο μηχανισμός της διάλυσης συνοπτικά έχει ως εξής. Το νερό, λόγω της πολικότητας του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος της ιοντικής ένωσης. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή διάσταση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Με άλλα λόγια, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπούν ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ένα ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση). Συνοψίζοντας μπορούμε να πούμε:

Ηλεκτρολυτική διάσταση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.



ΣΧΗΜΑ 3.2 Διαγραμματική παρουσίαση της διάλυσης ιοντικής ένωσης, π.χ. NaCl, στο νερό.

Η διάσταση μιας ιοντικής ένωσης, π.χ. του NaCl, συμβολίζεται ως εξής:

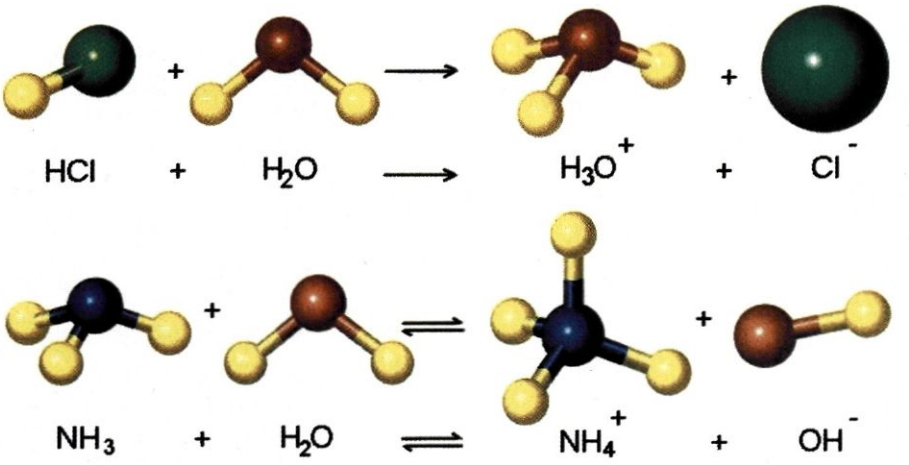
$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(H_2O)_\chi + Cl^-(H_2O)_y$$

ή απλούστερα $NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$

Τέλος, θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι ιοντικές ενώσεις κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται πλήρως. Μ' αυτόν τον τρόπο διίστανται τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων (π.χ. των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών).

Από τις ***ομοιοπολικές ενώσεις***, άλλες θεωρούνται πρακτικά αδιάλυτες στο νερό, π.χ. εξάνιο, και άλλες διαλύονται στο νερό. Από αυτές που διαλύονται στο νερό, άλλες δημιουργούν μοριακά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα στα οποία τα διαλυμένα σωματίδια είναι μόρια και άλλες αντιδρούν με το νερό, δημιουργώντας ιόντα (ιοντικά διαλύματα). Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται ***αντιδράσεις ιοντισμού***. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις τέτοιων ενώσεων, που οδηγούν σε ιοντικά διαλύματα, είναι το HCl και η NH_3. Στην πρώτη περίπτωση, πρακτικά, όλα τα μόρια του HCl δίνουν πρωτόνιο στο H_2O, δημιουργώντας ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και Cl^-. Έχουμε δηλαδή ***πλήρη ιοντισμό***. Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, ένα πολύ μικρό ποσοστό των μορίων της NH_3 δέχεται πρωτόνια από το H_2O, σχηματίζοντας ιόντα NH_4^+ και OH^-. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ***μερικό ιοντισμό***. Συμπερασματικά έχουμε:

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων αυτής με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων.



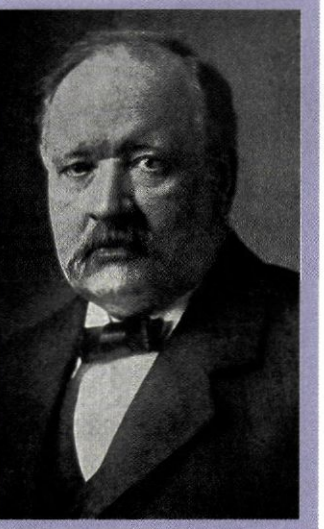
ΣΧΗΜΑ 3.3 Εικονική παρουσίαση με μοριακά μοντέλα **α.** του πλήρη ιοντισμού του HCl στο νερό **β.** του μερικού ιοντισμού της NH_3 στο νερό.

Οξέα -Βάσεις κατά Brönsted - Lowry

Έχουμε ήδη αναφερθεί στις απόψεις του ***Arrhenius***, γύρω από τους ηλεκτρολύτες, στην Α΄ Λυκείου. Σύμφωνα μ΄ αυτές έχουμε:

Θεωρία Arrhenius	Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν H^+ Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό δίνουν OH^-

• Συχνά στη βιβλιογραφία γίνεται αδιάκριτη χρήση των όρων: διάσταση, ιοντισμός, ιονισμός.



Svante Arrhenius (1859 - 1927) Σουηδός χημικός. Τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ χημείας το 1903 για τη θεωρία του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης. Συχνά του άρεσε να διηγείται την υποδοχή που του επεφύλαξε η επιστημονική κοινότητα για τις αντιλήψεις του περί ηλεκτρολυτικής διάστασης:
« ...έτρεξα στον καθηγητή μου Cleve, που τόσο εκτιμούσα (στο πανεπιστήμιο της Ουψάλας) και του ανακοίνωσα με ενθουσιασμό την ανάπτυξη μιας θεωρίας που είχα διαμορφώσει για την ερμηνεία της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας των ηλεκτρολυτών.
«Χάρηκα πολύ και για σας!!! » μου απάντησε κοφτά. Πολύ αργότερα μου εκμυστηρεύτηκε, πόσο ανόητες του φάνηκαν, τότε, οι σκέψεις μου ....».
Οι αντιλήψεις του Arrhenius, πολύ δύσκολα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές την εποχή που διατυπώθηκαν, αφού, ακόμα η παρουσία του ηλεκτρονίου ήταν αμφισβητήσιμη.

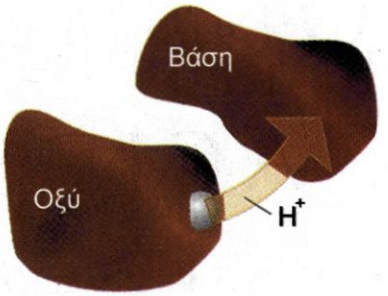
Όμως, υπάρχουν και άλλες θεωρίες σχετικά με τα οξέα και τις βάσεις, πιο γενικές, χωρίς τον περιορισμό που βάζει η θεωρία του Arrhenius, δηλαδή το νερό να είναι διαλυτικό μέσο. Οι σημαντικότερες είναι των:

α. Brönsted - Lowry

β. Lewis

Απ΄ αυτές ιδιαίτερα «βολική» για τη μελέτη των ιοντικών διαλυμάτων είναι των Brönsted - Lowry. Σύμφωνα με τις απόψεις των Brönsted -Lowry, τα οξέα και οι βάσεις ορίζονται :

Θεωρία Brönsted - Lowry	Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια Βάση είναι η ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια



ΣΧΗΜΑ 3.4 Διαγραμματική απεικόνιση του ορισμού οξέος - βάσης κατά Brönsted - Lowry.

Στο παράδειγμα ιοντισμού του HF: $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$
το HF είναι οξύ, ως δότης πρωτονίων και το H_2O βάση, ως δέκτης πρωτονίων. Για την προς τα αριστερά αντίδραση, οξύ είναι το οξώνιο H_3O^+ και βάση το ιόν F^-.

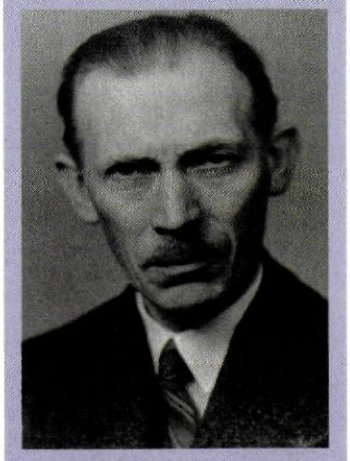
Με την ίδια σκέψη ο ιοντισμός της NH_3 έχει τη μορφή :

$$\underset{\text{βάση}}{NH_3} + \underset{\text{οξύ}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση}}{OH^-}$$

Σύμφωνα με τον ορισμό που έδωσαν οι Brönsted - Lowry για τα οξέα και τις βάσεις, παρατηρούμε ότι:

➢ *Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία βάσης, και αντίστοιχα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.*

Με άλλα λόγια, για να δράσει ένα σώμα ως οξύ πρέπει να υπάρχει μια ουσία που να μπορεί να δεχτεί πρωτόνια (βάση), και αντίστοιχα, για να δράσει ένα σώμα ως βάση πρέπει να υπάρχει μια ουσία που μπορεί να δώσει πρωτόνια (οξύ). Για παράδειγμα το καθαρό αέριο ξηρό HCl δεν εκδηλώνει όξινο χαρακτήρα. Οι όξινες ιδιότητες του HCl εκδηλώνονται, όταν αυτό διαλυθεί στο νερό (το νερό παίζει το ρόλο της βάσης). Με ανάλογο σκεπτικό στην οξειδοαναγωγή, δεν εκδηλώνεται ο οξειδωτικός χαρακτήρας χωρίς την παρουσία μιας αναγωγικής ουσίας, και αντίστροφα.



Johanes Brönsted (1879 - 1947) Δανός χημικός και χημικός μηχανικός. Καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης. Διακρίθηκε για τις αντιναζιστικές του αντιλήψεις στη διάρκεια του Β΄ παγκοσμίου πολέμου. Εξελέγη βουλευτής το 1947, όμως δεν πρόλαβε να χαρεί τη νίκη του, λίγους μήνες αργότερα πέθανε.

Thomas Lowry (1874 - 1936) Άγγλος χημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Λονδίνου. Οι Brönsted και Lowry, εργαζόμενοι ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, διατύπωσαν την ομώνυμη θεωρία περί οξέων και βάσεων. Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι την αντίληψη αυτή περί οξέων (ότι είναι δηλαδή δότες πρωτονίων) πρώτος διατύπωσε ο καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Manchester Lapworth (1872 - 1941), του οποίου μαθητής ήταν ο Lowry.

➢ *Ένα οξύ αποβάλλει πρωτόνιο και μετατρέπεται σε βάση, τη συζυγή του βάση. Επίσης μια βάση δέχεται πρωτόνιο και μετατρέπεται σε οξύ, το συζυγές της οξύ.*

Όσο μάλιστα ισχυρότερο είναι το οξύ (όσο δηλαδή μεγαλύτερη τάση έχει να αποβάλλει πρωτόνιο), τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση (τόσο δηλαδή μικρότερη τάση έχει να προσλάβει πρωτόνιο). Και αντίστοιχα, όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ. Αν συμβολίσουμε ένα οξύ ΗΑ, μπορούμε να γράψουμε:

$$\underset{\text{οξύ}}{HA} \rightarrow \underset{\text{πρωτόνιο}}{H^+} + \underset{\text{βάση}}{A^-}$$

Η βάση A^- λέγεται συζυγής του οξέος ΗΑ και το οξύ ΗΑ λέγεται συζυγές της βάσης A^-. ***Το δε ζεύγος ΗΑ και A^- λέγεται συζυγές ζεύγος.***

Αν συμβολίσουμε μια βάση με Β, μπορούμε να γράψουμε:

$$\underset{\text{βάση}}{B} + H^+ \rightarrow \underset{\text{οξύ}}{HB^+}$$

Το οξύ HB^+ λέγεται συζυγές της βάσης Β και η βάση Β λέγεται συζυγής του οξέος HB^+. ***Το ζεύγος HB^+ και Β λέγεται συζυγές ζεύγος.***

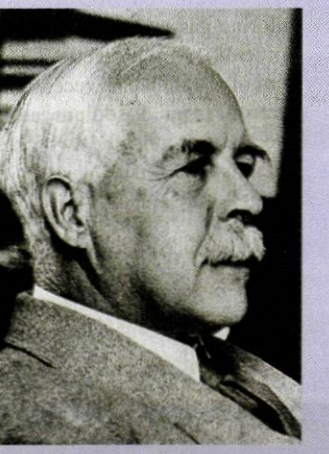
Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι ένα οξύ διαφέρει από τη συζυγή του βάση κατά ένα πρωτόνιο (δηλαδή κατά ένα πυρήνα ατόμου Η). Στον παρακάτω πίνακα δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών ζευγών.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 Χαρακτηριστικά παραδείγματα συζυγών οξέων - βάσεων

Παραδείγματα συζυγών - ζευγών	
ΟΞΥ	ΒΑΣΗ
HCl	Cl^-
HF	F^-
H_2S	HS^-
HS^-	S^{2-}
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
NH_4^+	NH_3
NH_3	NH_2^-

Το H_2O, στην μεν ισορροπία $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$ παίζει το ρόλο της βάσης, στη δε ισορροπία: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ παίζει το ρόλο του οξέος.

➢ Ουσίες, όπως το νερό, που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις, ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν, ονομάζονται ***αμφιπρωτικές ή αμφολύτες.***



Lewis (1875-1946)
Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis: Οξύ είναι ο δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. $AlCl_3$ και βάση ο δότης ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. NH_3.

• Η ονομασία πρωτόνιο, χρησιμοποιείται ως συνώνυμη του H^+, καθώς η απώλεια ενός ηλεκτρονίου από το άτομο του Η αφήνει μόνο τον πυρήνα του ατόμου, δηλαδή ένα πρωτόνιο. Ωστόσο, τα πρωτόνια είναι τόσο δραστικά, ώστε σχηματίζουν πάντοτε δεσμούς με άλλες ενώσεις π.χ. παρουσία νερού σχηματίζουν H_3O^+.

- *Τα οξέα και οι βάσεις δεν είναι απαραίτητο να είναι μόρια, αλλά μπορεί να είναι και ιόντα,* όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1.
- *Η θεωρία των Brönsted - Lowry είναι πολύ γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.*

3.2 Ιοντισμός οξέων - βάσεων

Εξισώσεις διάσταση ή ιοντισμού οξέων και βάσεων

Η διάσταση ή ιοντισμός των ηλεκτρολυτών σε ιόντα δε γίνεται πάντα στο ίδιο ποσοστό. Υπάρχουν ηλεκτρολύτες που κατά τη διάλυση τους στο νερό διίστανται (ή ιοντίζονται) πλήρως, δηλαδή 100%. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν, όπως αναφέραμε, οι ιοντικές (ετεροπολικές) ενώσεις π.χ. τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για τους ομοιοπολικούς ηλεκτρολύτες, όπως είναι τα οξέα και η NH_3. Σ΄ αυτές η διάσταση, ή ακριβέστερα ο ιοντισμός για να διακρίνεται από την ηλεκτρολυτική διάσταση των ιοντικών ενώσεων, μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Ο ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης στο νερό είναι στην ουσία αντίδραση οξέος - βάσης, κατά τις απόψεις των Brönsted - Lowry. Αν η αντίδραση ιοντισμού είναι σχεδόν πλήρης, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ισχυρός, ενώ αν ο ιοντισμός είναι μερικός, τότε ο ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ασθενής. Η ισχύς των ηλεκτρολυτών είναι μια γενική έκφραση της ικανότητας που έχουν αυτοί να διίστανται ή ιοντίζονται πλήρως ή μερικώς. Ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, κάτω από ορισμένες συνθήκες, είναι ο βαθμός ιοντισμού (α).

- *Ο βαθμός ιοντισμού ενός ηλεκτρολύτη (α) ορίζεται ως το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη και εκφράζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη στο διαλύτη (νερό).*

Λέμε ένα πρώτο μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, γιατί η τιμή του α εξαρτάται από τη φύση του ηλεκτρολύτη, τη φύση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση και την παρουσία κοινών ιόντων στο διάλυμα. Για το λόγο αυτό η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη εκφράζεται συνήθως με βάση τη σταθερά ιοντισμού (που θα δούμε αργότερα) της οποίας η τιμή σε αραιά διαλύματα είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη και της επίδρασης κοινού ιόντος.

Τα οξέα που ιοντίζονται πλήρως στο νερό ονομάζονται ισχυρά. Η αντίδραση ιοντισμού ενός ισχυρού οξέος π.χ. HCl είναι μονόδρομη:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού είναι $\alpha = 1$.

Ισχυρά οξέα είναι τα : HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

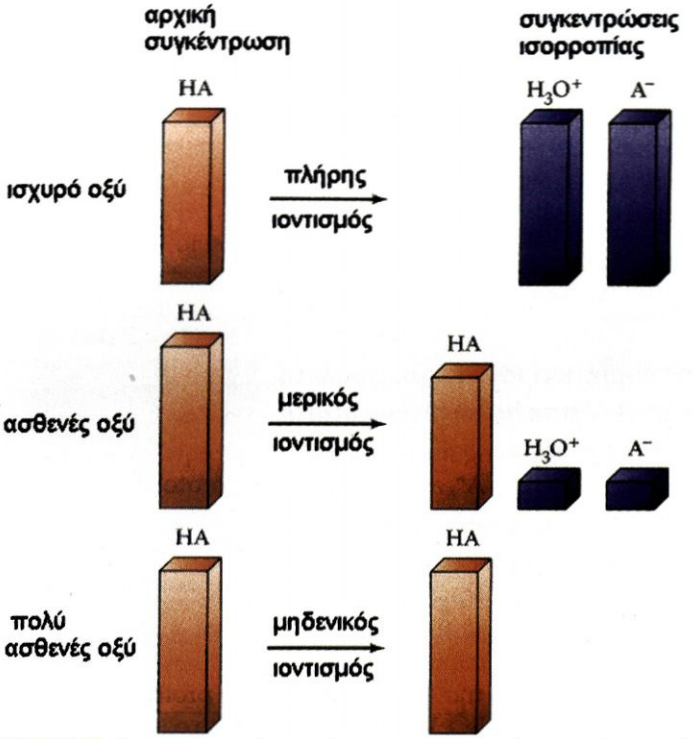
- Γενικά ο μηχανισμός ηλεκτρολυτικής διάστασης των ηλεκτρολυτών αναφέρεται απλά ως διάσταση

- Ο βαθμός ιοντισμού (α) εξαρτάται από τη:
1. **φύση του ηλεκτρολύτη.** (βλέπε σχέση ισχύος και μοριακής δομής ηλεκτρολύτη).
2. **φύση του διαλύτη.** Για παράδειγμα το CH_3COOH σε υδατικό διάλυμα είναι ασθενές οξύ, ενώ σε υγρή αμμωνία συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.
3. **θερμοκρασία.** Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο η τιμή του α αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη αντίδραση.
4. **συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.** Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση τόσο η τιμή του α μειώνεται
5. **παρουσία κοινού ιόντος.** Στην περίπτωση αυτή η τιμή του α μειώνεται .

- Ο βαθμός ιοντισμού αποτελεί το μέτρο της ισχύος των ηλεκτρολυτών, με την προϋπόθεση ότι η σύγκριση των ηλεκτρολυτών γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης, στον ίδιο διαλύτη, χωρίς να υπάρχει παρουσία κοινού ιόντος.

Τα οξέα που ιοντίζονται μερικώς στο νερό ονομάζονται ασθενή. Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος π.χ. του HF στο νερό συμβολίζεται ως εξής: $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$

Άλλα συνήθη ασθενή οξέα είναι: HCN, HClO, HCOOH, CH_3COOH.



ΣΧΗΜΑ 3.5 Διαγραμματική απεικόνιση του ιοντισμού ισχυρού και ασθενούς οξέος

Διπρωτικά ονομάζονται τα οξέα που ιοντίζονται σε δύο βήματα, π.χ. το H_2S ιοντίζεται σύμφωνα με το σχήμα:

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$ και $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$

Με ανάλογο σκεπτικό τα ***τριπρωτικά*** οξέα, όπως είναι το H_3PO_4 ιοντίζονται σε τρία στάδια.

Οι βάσεις που δεν ιοντίζονται πλήρως στο H_2O ονομάζονται ασθενείς. Για παράδειγμα φέρνουμε την αμμωνία NH_3.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Όπως αναφέραμε, βάση μπορεί να είναι και ένα ιόν π.χ. το F^-, του οποίου ο ιοντισμός στο νερό είναι: $F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$

Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται κυρίως από το είδος του ατόμου, που συγκρατεί το υδρογόνο και ιδιαίτερα, από ***την ηλεκτραρνητικότητα*** και ***το μέγεθος*** αυτού. Έτσι,

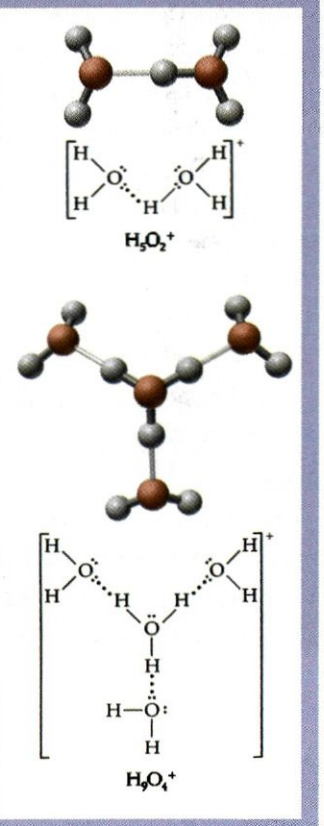
➢ ***Για μια δεδομένη σειρά (περίοδο) του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.***

• Τα ισχυρά οξέα στην πραγματικότητα δεν ιοντίζονται 100%, αλλά θεωρούμε ότι ιοντίζονται πλήρως.

• **Ισχυροί ηλεκτρολύτες κατά Arrhenius**

Οξέα: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).
Βάσεις: Τα υδροξείδια των μετάλλων της ΙΑ και ΙΙΑ ομάδας του περιοδικού πίνακα, που είναι διαλυτά στο νερό.
Άλατα: όλα τα διαλυτά στο νερό άλατα.

• Το ιόν του οξωνίου H_3O^+ ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού, σχηματίζοντας διάφορους τύπους ιόντων π. χ. $H_5O_2^+$ ή $H_9O_4^+$, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Γι' αυτό η ισχύς των οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:

$$H\text{-}CH_3 < H\text{-}NH_2 < H\text{-}OH < H\text{-}F$$

Δηλαδή, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο Χ, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού Η-Χ, διευκολύνοντας έτσι την απόσπαση του H^+. Επίσης,

➢ ***Σε μια δεδομένη ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς του οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται η ατομική ακτίνα στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.***

Για παράδειγμα η ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:

$$HF < HCl < HBr < HI.$$

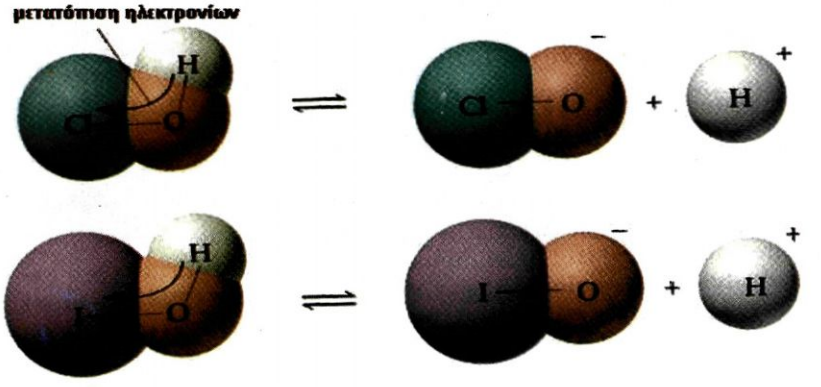
Αυτό δικαιολογείται με το σκεπτικό ότι, καθώς μεγαλώνει η ατομική ακτίνα του Χ, ο δεσμός Η-Χ εξασθενίζει, με αποτέλεσμα ευκολότερα να αποσπάται το H^+.

Σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ηλεκτρολύτη αποτελεί το επαγωγικό φαινόμενο. ***Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων.***

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, π.χ. αλογόνα προκαλούν το ***-Ι επαγωγικό φαινόμενο***. Η σειρά αύξησης του –Ι επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

$$C_6H_5\text{-} < \text{-}NH_2 < \text{-}OH < \text{-}I < \text{-}Br < \text{-}Cl < \text{-}F < \text{-}CN < \text{-}NO_2.$$

➢ ***Το -Ι επαγωγικό φαινόμενο πολώνει εντονότερα το δεσμό Η-Χ με αποτέλεσμα, να αποσπάται ευκολότερα το H^+, δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος.***



ΣΧΗΜΑ 3.6 Το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, δηλαδή το χλώριο, «τραβά» εντονότερα το ζευγάρι ηλεκτρονίων του δεσμού Ο-Η, απ' ότι το ιώδιο. Το χλώριο, δηλαδή, προκαλεί εντονότερο -Ι επαγωγικό φαινόμενο σε σύγκριση με το ιώδιο Έτσι, ο δεσμός Ο-Η γίνεται ασθενέστερος στην περίπτωση του HClO και η απόσπαση του H^+ γίνεται ευκολότερα. Γι' αυτό και το HClO είναι ισχυρότερο οξύ από το HIO.

Με ανάλογους κανόνες καθορίζεται ο βασικός χαρακτήρας των ηλεκτρολυτών. Έτσι,

➢ ***Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω στο περιοδικό πίνακα.***

Έτσι για παράδειγμα, η ισχύς των βάσεων σε υδατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά: $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$, καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου Χ που ενώνεται με το Η.

• Γενικά όξινος χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου Χ αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά και από πάνω προς τα κάτω στο περιοδικό πίνακα. Σε γενικές γραμμές η ισχύς των βάσεων ακολουθεί τον αντίθετο δρόμο αυτού της ισχύος των οξέων, δηλαδή, ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων ενός στοιχείου ψ αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά και από κάτω προς τα πάνω.

Οι υποκαταστάτες που απωθούν τα ηλεκτρόνια π.χ. μέταλλα προκαλούν το ***+I επαγωγικό φαινόμενο***. Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά υποκαταστατών είναι:

$H- < CH_3- < C_2H_5- < -(CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C- < COO^- < O^-$

- ***η παρουσία ενός υποκαταστάτη π.χ. CH_3- , που προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο, προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+, οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται.***

Γι' αυτό η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3.

Παράδειγμα 3.1

Με βάση τη μοριακή δομή ποιο προβλέπεται να είναι ισχυρότερο οξύ, το H_2SO_3 ή το H_2SO_4 και γιατί;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η παρουσία ενός επιπλέον ατόμου Ο στο μόριο του H_2SO_4 αυξάνει, λόγω το -I επαγωγικού φαινομένου, την ισχύ του H_2SO_4 έναντι του H_2SO_3.

Παράδειγμα 3.2

Πώς με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων μπορούμε να ερμηνεύσουμε τη σχετική σειρά ισχύος των οξέων σε υδατικά διαλύματα

$CCl_3COOH > CHCl_2COOH > CH_2ClCOOH > CH_3COOH$;

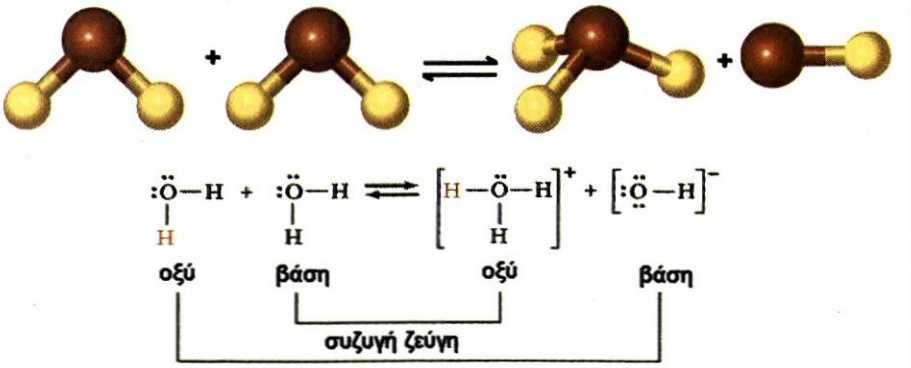
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ερμηνεία δίνεται με βάση το -I επαγωγικό φαινόμενο, που προκαλούν τα άτομα Cl, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6.

3.3 Ιοντισμός οξέων, βάσεων και νερού - pH

Ιοντισμός του νερού - pH

Το καθαρό νερό δεν αποτελείται αποκλειστικά και μόνο από μόρια νερού. Μετρήσεις μεγάλης ακρίβειας της αγωγιμότητας του νερού, έδειξαν ότι στο καθαρό νερό υπάρχουν ιόντα H_3O^+ (οξωνίου) και OH^- (υδροξειδίου). Τα ιόντα αυτά προκύπτουν λόγω του **ιοντισμού** του νερού, σύμφωνα με το σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.7 Διαγραμματική απεικόνιση του αυτοϊοντισμού του νερού.

Η αμφίδρομη αντίδραση ιοντισμού του νερού:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

έχει μια σταθερά χημικής ισορροπίας, η οποία ονομάζεται **σταθερά ιοντισμού** ή **γινόμενο ιόντων του νερού**, συμβολίζεται με K_w και δίνεται από τη σχέση,

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-]$$

Στη σχέση αυτή δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του νερού, όπως γενικώς συμβαίνει σε όλους τους νόμους χημικής ισορροπίας αραιών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με :

$$[H_20] = \frac{1000\ g}{L} \text{ ή } \frac{\frac{1000}{18}\ mol}{L} = 55{,}5\ M,$$

κάνοντας την παραδοχή, ότι σε 1 L νερού περιέχονται 1000 g νερού, δηλαδή ότι το διάλυμα είναι πολύ αραιό και ότι η πυκνότητα του νερού είναι $\rho = 1\ g\ mL^{-1}$ (25 °C)

Η K_w, όπως γενικώς συμβαίνει στις σταθερές ισορροπίας αραιών υδατικών διαλυμάτων, μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία. Μάλιστα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς οι αντιδράσεις ιοντισμού είναι ενδόθερμες. Στους 25 °C ισχύει:

$$K_w = 10^{-14} \quad (25\ °C)$$

Επίσης οι μονάδες του K_w (mol^2/L^2) χάριν ευκολίας παραλείπονται, όπως συνήθως γίνεται και στις άλλες σταθερές ισορροπίας.

Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε, ότι η ισορροπία ιοντισμού του νερού γίνεται σε όλα τα υδατικά διαλύματα, ως εκ τούτου σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση: $[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$ (στους 25 ºC)
Στο καθαρό νερό: αν θέσουμε $[H_3O^+] = [OH^-] = x$ M, τότε $x^2 = 10^{-14}$ ή $x = 10^{-7}$ M. Δηλαδή,

- ***Στο καθαρό νερό στους 25 ºC έχουμε:*** $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ***M***
- ***Σε ένα υδατικό διάλυμα στους 25 ºC που περιέχει οξύ έχουμε:***

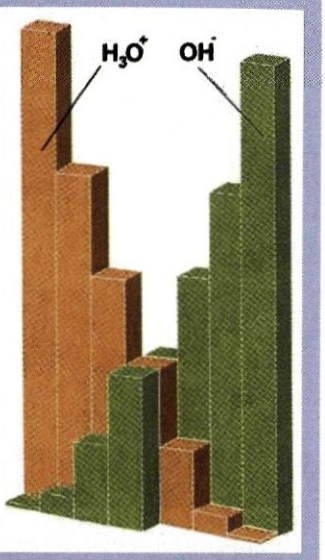
$$[H_3O^+] > 10^{-7}\ M \text{ και } [OH^-] < 10^{-7}\ M.$$

Π.χ. αν $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M, τότε από τη σχέση $[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$ προκύπτει ότι $[OH^-] = 10^{-9}$ M. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι στα όξινα υδατικά διαλύματα υπάρχουν και ιόντα OH^- που προκύπτουν από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Αντίστοιχα,

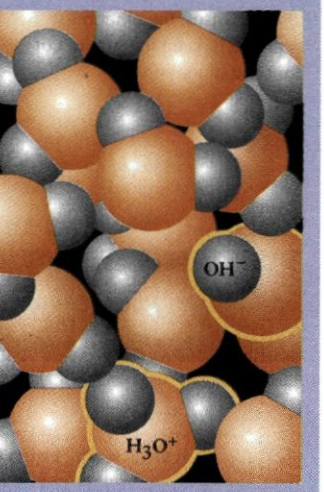
- ***Σε ένα βασικό υδατικό διάλυμα στους 25 ºC έχουμε:***

$$[OH^-] > 10^{-7}\ M \text{ και } [H_3O^+] < 10^{-7}\ M.$$

Συνοπτικά καταλήγουμε στον ακόλουθο πίνακα:



Το γινόμενο των συγκεντρώσεων ιόντων H_3O^+ και OH^- παραμένει σταθερό. Δηλαδή, όσο μεγαλώνει η τιμή του ενός τόσο πέφτει η τιμή του άλλου



Ο ιοντισμός του νερού γίνεται σε πάρα πολύ μικρό ποσοστό. Δηλαδή, σε διακόσια περίπου εκατομμύρια μόρια νερού, ένα μόνο μόριο έχει ιοντιστεί. Στο καθαρό νερό στους 25 °C ισχύει : $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M

Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 ºC :	$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 10^{-14}$
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 ºC	$[H_3O^+] = 10^{-7}$ M = $[OH^-]$
Σε όξινα διαλύματα / 25 ºC	$[H_3O^+] > 10^{-7}$ M > $[OH^-]$
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 ºC	$[H_3O^+] < 10^{-7}$ M < $[OH^-]$

Πολλά φυσικοχημικά φαινόμενα εξαρτώνται από την ***οξύτητα***, δηλαδή την συγκέντρωση των H_3O^+ του διαλύματος. Για τη διευκόλυνση των υπολογισμών της συγκέντρωση H_3O^+ ο Sörensen εισήγαγε το 1909 την έννοια του pH:

➢ ***Το pH (πε-χά) ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ σε ένα υδατικό διάλυμα.***

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

δηλαδή, αν $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M, τότε pH = -log 10^{-3} = 3.

Ομοίως ορίστηκε το pOH (πε-οχά):

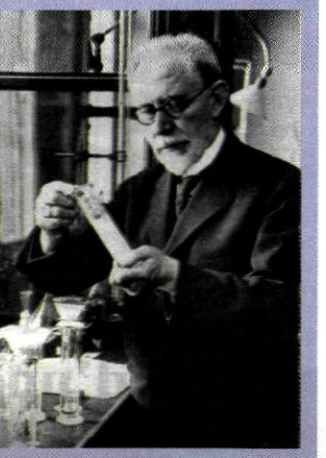
$$pOH = -\log [OH^-]$$

και γενικά **pX = - logX.**

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στον πίνακα:

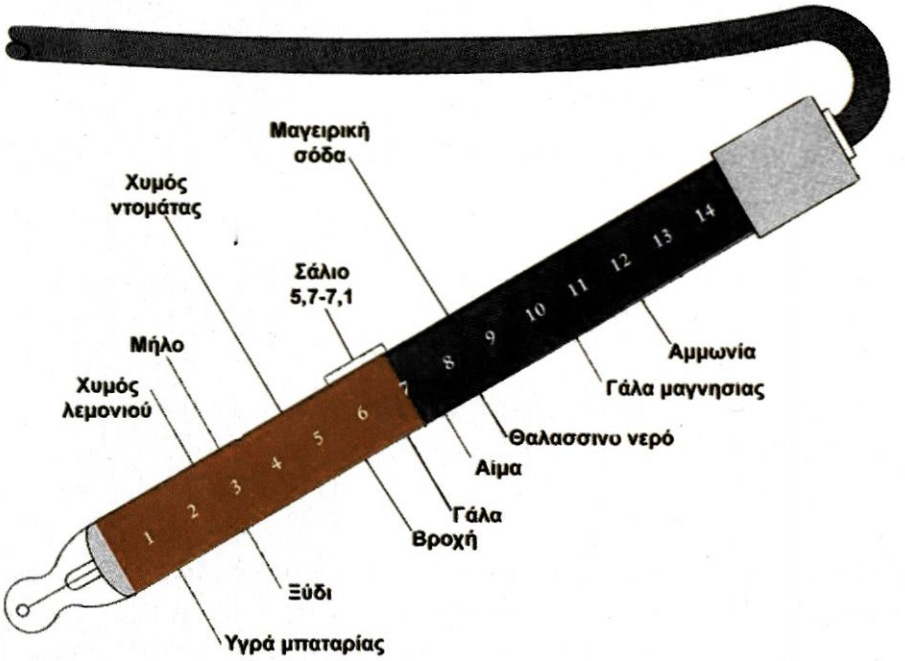
Σε όλα τα υδατικά διαλύματα / 25 ºC:	pH + pOH = 14
Σε ουδέτερα διαλύματα και στο νερό / 25 ºC	pH = 7 = pOH
Σε όξινα διαλύματα / 25 ºC	pH < 7 < pOH
Σε βασικά (αλκαλικά) διαλύματα / 25 ºC	pH > 7 > *p*OH

Δηλαδή, σε όλα τα υδατικά διαλύματα υπάρχουν H_3O^+ και OH^-. Αν σε μια άσκηση μας ζητάνε να υπολογίσουμε τις τιμές των : $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH και pOH, είναι προφανές ότι αν βρούμε την τιμή ενός εξ' αυτών, εύκολα μπορούμε να βρούμε τις τιμές των υπολοίπων. Π.χ. αν γνωρίζουμε ότι $[OH^-] = 10^{-3}$ M εύκολα υπολογίζουμε την τιμή $[H_3O^+] = 10^{-11}$ M και στη συνέχεια των pH = 11 και pOH = 3.



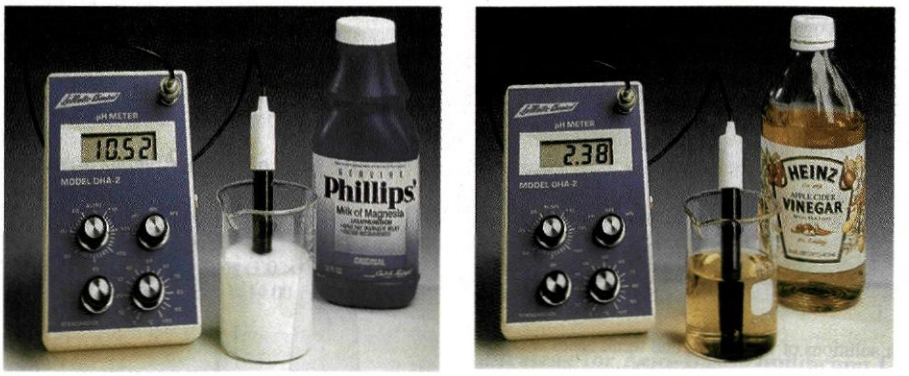
S.P.L. Sörensen (1868 - 1939). Δανός χημικός. Διετέλεσε διευθυντής στα εργαστήρια της ζυθοποιίας Carlsberg. Το 1909 εισήγαγε την κλίμακα *p*H (πε-χα) για το χαρακτηρισμό της οξύτητας ενός διαλύματος. Το επιστημονικό του έργο συμπεριλαμβάνει επίσης την ανάπτυξη αναλυτικών τεχνικών, τη σύνθεση αμινοξέων και τη μελέτη της ζύμωσης.

• Επεκτείνοντας την έννοια του pH ορίζουμε :
$pK_w = -\log K_w$
$pK_a = -\log K_a$
$pK_b = -\log K_b$



ΣΧΗΜΑ 3.8 Τιμές pH ορισμένων γνωστών διαλυμάτων.

Η γνώση της τιμής του pH είναι πρωταρχικής σημασίας στη βιομηχανία, αναλυτική χημεία, βιοχημεία, ιατρική κλπ. Για παράδειγμα τα διάφορα υγρά στον οργανισμό μας , όπως το αίμα, το γαστρικό υγρό κλπ. θα πρέπει να έχουν περίπου σταθερό pH ή να μεταβάλλονται σε αυστηρά καθορισμένα όρια pH. Επίσης στη βιομηχανία πολλές χημικές - βιοχημικές διεργασίες γίνονται σε καθορισμένο pH και τα παραγόμενα προϊόντα πολλές φορές ελέγχονται με βάση την τιμή του pH. Ο προσδιορισμός του pH γίνεται σε πρώτη προσέγγιση με τη βοήθεια των δεικτών, που θα εξετάσουμε παρακάτω, ή ακριβέστερα με τη βοήθεια ενός οργάνου που λέγεται πεχάμετρο. Το πεχάμετρο είναι από τα πλέον δημοφιλή και απαραίτητα όργανα σε κάθε χημικό εργαστήριο.



ΣΧΗΜΑ 3.9 Προσδιορισμός της τιμής pH με πεχάμετρο σε: α. γάλα της μαγνησίας - διάλυμα $Mg(OH)_2$ β. ξύδι - διάλυμα CH_3COOH.

Διαλύματα ισχυρών οξέων - ισχυρών βάσεων

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε διαλύματα ουσιών, οι οποίες ιοντίζονται πλήρως στο νερό, όπως είναι τα διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ισχυρών οξέων είναι, όπως ήδη έχουμε αναφέρει :

- ***HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και το H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).***

Στην πραγματικότητα όλα αυτά τα οξέα δεν ιοντίζονται κατά 100%, αλλά ιονίζονται σε τέτοιο μεγάλο βαθμό, ώστε να μπορούμε να δεχθούμε, ότι στα αραιά υδατικά τους διαλύματα έχουμε πλήρη ιοντισμό. Ο πλήρης ιονισμός των οξέων αυτών γράφεται για παράδειγμα:

$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$

ή χάριν ευκολίας:

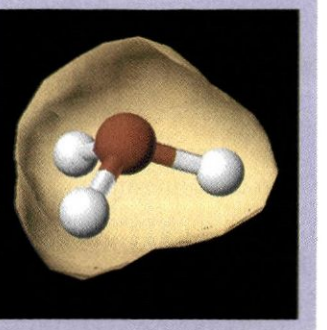
$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$

Ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry είναι π.χ. το ιόν NH_2^-, το ιόν O^{2-}, το ιόν CH_3O^-, οι οποίες δεν είναι τόσο οικείες στους περισσότερους από μας. Με τον όρο ισχυρές βάσεις εννοούμε συνήθως τα διαλύματα ιοντικών ενώσεων που διίστανται πλήρως και δίνουν ιόντα OH^- (βάσεις κατά Arrhenius), όπως π.χ. διαλύματα NaOH ή KOH ή $Ca(OH)_2$ κλπ.

Και γράφουμε π.χ. :

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$



Στα διαλύματα ισχυρών οξέων έχουμε μεγάλη συγκέντρωση ιόντων οξωνίου (H_3O^+). Η δομή ενός οξωνίου με την κατανομή ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, εικονίζεται στο παραπάνω προσομοίωμα (μοντέλο).

Παράδειγμα 3.3

Να βρεθεί το pH διαλύματος που έχει όγκο 10 L και περιέχει 0,1 mol HCl.

ΛΥΣΗ

Κατ΄ αρχάς βρίσκουμε την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε mol/L

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1\,\text{mol}}{10\,\text{L}} = 0,01\,\text{M}$$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

ιοντισμός	$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$		
αρχικά / mol L^{-1}	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται	0,01	0,01	0,01

Βέβαια το διάλυμα εκτός από το HCl (διαλυμένη ουσία) περιέχει και το διαλύτη, δηλαδή το H_2O. Το H_2O ιοντίζεται μερικώς και έστω ότι δίνει x M H_3O^+ και x M OH^-

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$x\,M \qquad xM$$

Στο διάλυμα δηλαδή, συνεπώς : $[H_3O^+] = (10^{-2} + x)$ M και $[OH^-] = x$ M

Το διάλυμα είναι όξινο και $[OH^-] = x < 10^{-7}$ M.

Άρα μπορούμε να δεχθούμε ότι:

$[H_3O^+] = 10^{-2} + x \approx 10^{-2}$ M και

$pH = -\log [H_3O^+] = 2$.

Για την καλύτερη κατανόηση του θέματος τονίζουμε ότι:

Τα H_3O^+ προκύπτουν τόσο από τον ιοντισμό του HCl όσο και από τον ιοντισμό του H_2O. Επειδή όμως η ποσότητα των H_3O^+ που προέρχονται από το H_2O είναι πολύ μικρότερη αυτής του HCl, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση H_3O^+ βασιζόμενοι αποκλειστικά και μόνο στον ιοντισμό του HCl.

Εφαρμογή

Ποιο είναι το pH διαλύματος HBr περιεκτικότητας 8,1 g/L;

(pH = 1)

Παράδειγμα 3.4

Ποια είναι η συγκέντρωση H_3O^+ σε διάλυμα HCl 10^{-7} M;

ΛΥΣΗ

Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του HCl και H_2O.

$$\underset{\text{τα } 10^{-7}\text{ M}}{HCl} + H_2O \xrightarrow{\text{δίνουν}} \underset{10^{-7}\text{ M}}{H_3O^+} + \underset{10^{-7}\text{ M}}{Cl^-}$$

$$\underset{\text{σχηματίζονται}}{H_2O} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x\text{M}}{H_3O^+} + \underset{x\text{M}}{OH^-}$$

Στο διάλυμα έχουμε: $[H_3O^+] = 10^{-7} + x$ M και $[OH^-] = x$ M

Αφού το διάλυμα είναι όξινο το $x < 10^{-7}$ M. Δεν μπορούμε όμως να θεωρήσουμε, ότι $10^{-7} + x \approx 10^{-7}$ M, καθώς το x δεν είναι πολύ μικρότερο του 10^{-7}. Για τον υπολογισμό του x χρησιμοποιούμε την σταθερά K_w:

$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$ ή $x\,(10^{-7} + x) = 10^{-14}$ ή $x = 0{,}62 \cdot 10^{-7}$

και $[H_3O^+] = 10^{-7} + 0{,}62 \cdot 10^{-7} = 1{,}62 \cdot 10^{-7}$ M.

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- σε διαλύματα: α. KOH 10^{-3} M και β. KOH 10^{-7} M;

(α. 10^{-3}M β. 0,62 10^{-7}M)

➢ ***Κατά τη μελέτη ιοντικών διαλυμάτων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε $[H_3O^+]$ από το οξύ μικρότερη από 10^{-6} M. Σε διαλύματα βάσεων θα γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του νερού, μόνο στην περίπτωση όπου έχουμε $[OH^-]$ από την βάση μικρότερη από 10^{-6} M.***

Παράδειγμα 3.5

Σε 2 L διαλύματος HNO_3 που έχει pH = 1 προσθέτουμε 198 L H_2O. Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 200 L και περιέχει τόσο HNO_3, όσο περιέχεται στα 2 L του αρχικού διαλύματος.

Στο αρχικό διάλυμα:

pH = 1 άρα $[H_3O^+] = 10^{-1}$ M και επειδή το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ, η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος είναι 0,1 M.

Δηλαδή, στα 2 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 0,2 mol HNO_3 τα οποία περιέχονται και στα 200 L του αραιωμένου διαλύματος.

Άρα: $c_A = \frac{n}{V} = \frac{0{,}2\text{mol}}{200\text{L}} = 10^{-3}\text{M}$, συνεπώς pH = 3.

Εφαρμογή

Σε 10 L διαλύματος NaOH με pH = 13 προσθέτουμε 90 L H_2O. Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος ;

(pH=12)

➢ ***Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέσουμε H_2O, τότε προκύπτει διάλυμα με pH μεγαλύτερο του αρχικού.***

Παράδειγμα 3.6

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 με pH = 2 προσθέτουμε 0,09 mol HNO_3 Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

ΛΥΣΗ

Από το pH του αρχικού διαλύματος προκύπτει ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι 10^{-2} mol/L. Το 1 L του αρχικού διαλύματος περιέχει 0,01 mol HNO_3. Άρα το τελικό διάλυμα θα περιέχει: (0,01 + 0,09) mol = 0,1 mol HNO_3 και

$c_A = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1\,\text{mol}}{1\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M}$, συνεπώς pH = 1

Εφαρμογή

Σε 4 L διαλύματος ΚΟΗ με pH = 12 προσθέτουμε 0,36 mol ΚΟΗ και παίρνουμε 4 L διαλύματος Α. Ποιο είναι το pH του Α;

(pH=13)

➢ ***Συμπερασματικά, αν σε ένα όξινο διάλυμα προσθέτουμε καθαρό οξύ και ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τότε η συγκέντρωση του H_3O^+ αυξάνεται, άρα το pH ελαττώνεται.***

Διαλύματα ασθενών οξέων - ασθενών βάσεων

Τα οξέα ως γνωστό διαφέρουν ως προς την ικανότητα τους να προσφέρουν πρωτόνια. Τα ισχυρά οξέα αντιδρούν σχεδόν ποσοτικά με το νερό, ενώ τα ασθενή αντιδρούν πολύ λιγότερο. Η ισχύς ενός οξέος σε υδατικό διάλυμα περιγράφεται από τη σταθερά ισορροπίας ιοντισμού του οξέος. Σε ένα αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ, έχουμε την ισορροπία:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Ονομάζουμε ***σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος ΗΑ*** την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Στην παραπάνω σχέση δεν αναγράφεται η συγκέντρωση του H_2O, καθώς όπως συμβαίνει σ' όλα τα αραιά υδατικα διαλύματα, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ίση με 55,5 M. ***Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος (K_a) στην περίπτωση αραιών υδατικών διαλυμάτων, εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.*** Επειδή μάλιστα η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη, η τιμή της K_a αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας.

➢ ***Η τιμή της K_a είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μια ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.***

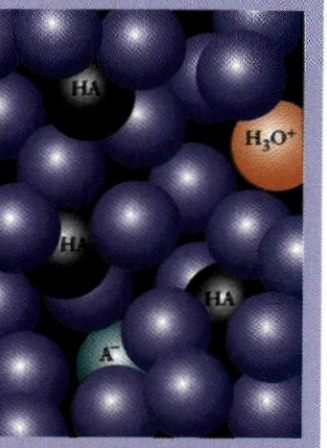
Με την ίδια λογική σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης Β, έχουμε:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + OH^-$$

Ονομάζουμε σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης Β την τιμή του κλάσματος στην ισορροπία:

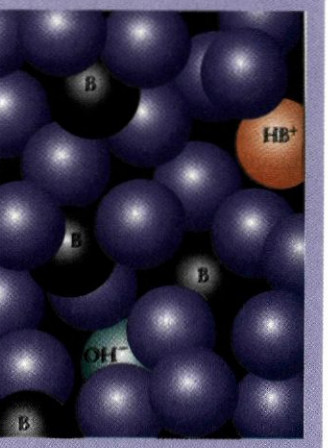
$$K_b = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$$

➢ ***Η τιμή της K_b αποτελεί το μέτρο ισχύος μιας βάσης για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b τόσο ισχυρότερη είναι η βάση.***



Στα ασθενή οξέα ένα μικρό μόνο ποσοστό των οξέων ιοντίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα.

• Η σταθερά ιοντισμού οξέος συμβολίζεται K_a από το αρχικό της αγγλικής λέξης acid που σημαίνει οξύ.



Στις ασθενείς βάσεις ένα μικρό ποσοστών των μορίων τους δέχονται H^+ από τα μόρια νερού.

• Η σταθερά ιοντισμού βάσης συμβολίζεται K_b από το αρχικό της αγγλικής λέξης base που σημαίνει βάση.

Συνοψίζοντας, στα ισχυρά οξέα και τις ισχυρές βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα δεξιά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν υψηλές τιμές (π.χ. 10^2-10^9). Αντίθετα, στα ασθενή οξέα και βάσεις οι ισορροπίες ιοντισμού είναι μετατοπισμένες προς τα αριστερά και οι σταθερές ιοντισμού έχουν χαμηλές τιμές (π.χ. 10^{-4}-10^{-15}). Πίνακας με τις τιμές των K_a διαφόρων χαρακτηριστικών οξέων στους 25 ºC και των K_b των συζυγών τους βάσεων δίνεται μετά τα παραδείγματα

• Οι K_a και K_b έχουν μονάδες (mol/L), οι οποίες συνήθως παραλείπονται χάριν ευκολίας. Όμως, σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων θα πρέπει να εκφράζονται σε mol/L

Παράδειγμα 3.7

Διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης 0,01 M, έχει βαθμό ιοντισμού α = 0,01. Να βρεθεί η K_a του οξέος και το pH του διαλύματος.

ΛΥΣΗ

Ως γνωστό βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ορίζεται το κλάσμα:

$$\alpha = \frac{\text{μόρια ή mol ή g οξέος που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά μόρια ή mol ή g οξέος}}$$

Από τον ορισμό αυτό προκύπτει ότι αν έχουμε αρχική συγκέντρωση ηλεκτρολύτη c M, τότε ιοντίζονται αc M. Έτσι, προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας:

ιοντισμός	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
αρχικά / M	0,01		
ιοντίζονται - παράγονται / M	0,01·0,01	10^{-4}	10^{-4}
ισορροπία / M	0,01(1 – 0,01)	10^{-4}	10^{-4}

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0{,}01 \cdot 0{,}99}$$

Θεωρούμε ότι 0,99 ≈ 1, οπότε προκύπτει $K_a = 10^{-6}$. Επίσης, $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M. Συνεπώς, pH = 4.

Εφαρμογή

Διάλυμα NH_3, 0,1 M έχει $K_b = 10^{-5}$. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα αυτό και το pH του διαλύματος.

($\alpha = 10^{-2}$, pH =11)

Παράδειγμα 3.8

Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c M έχει βαθμό ιοντισμού α. Να βρεθεί η τιμή της K_a σε συνάρτηση με τα c και α.

ΛΥΣΗ

ιοντισμός	$HA + H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	A^-
αρχικά / M	c				
ιοντίζονται - παράγονται / M	αc		αc		αc
ισορροπία	$c\,(1-\alpha)$		αc		αc

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha c.\alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

Αν το α είναι πολύ μικρότερο από το 1, μπορούμε με ανεκτό σφάλμα να θεωρήσουμε $1 - \alpha \approx 1$ και έχουμε:

$$K_a = \alpha^2 c \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad (1)$$

Εφαρμογή

Δίνεται διάλυμα βάσης B συγκέντρωσης c M και βαθμού ιοντισμού α. Να βρεθεί η K_b της βάσης

Νόμος αραιώσεως του Ostwald

Οι σχέσεις

$K_a = \alpha^2 c/(1-\alpha)$ $\qquad$ $K_b = \alpha^2 c/(1-\alpha)$

αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του νόμου αραιώσεως του Ostwald. Ο νόμος αυτός συσχετίζει το βαθμό ιοντισμού, τη σταθερά ιονισμού και τη συγκέντρωση ενός ασθενούς μονοβασικού οξέος ή μιας ασθενούς μονόξινης βάσης.

Από την απλοποιημένη μορφή του νόμου $K_a = \alpha^2 c$ $\qquad$ $K_b = \alpha^2 c$

βγάζουμε το συμπέρασμα ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (K σταθερό) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του α αυξάνει.

Απλοποιήσεις

Για την απλούστευση των υπολογισμών μπορούμε να κάνουμε τις εξής προσεγγίσεις:

➢ ***Αν*** $\alpha \leq 0{,}1$, ***τότε*** $1 - \alpha \approx 1$ ***και*** $c - x \approx c$

(όπου η x συγκέντρωση του οξέος ή βάσης που ιοντίζεται). Αν πάλι δίνεται η τιμή των K_a και c και ζητείται ο βαθμό ιοντισμού α, μπορούμε να κάνουμε την προσέγγιση:

➢ ***Αν*** $Ka/c \leq 0{,}01$, ***τότε*** $1 - \alpha \approx 1$ ***και*** $c - x \approx c$

W. Ostwald (1853-1932). Γερμανός χημικός. Σε συνεργασία με τον Arrhenius και van't Hoff έθεσε τα θεμέλια της φυσικοχημείας. Το 1902 ανέπτυξε μέθοδο για την παραγωγή του HNO_3, η οποία εξακολουθεί και σήμερα να έχει τεράστιο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η συμβολή του στη μελέτη της κατάλυσης και χημικής ισορροπίας του απέδωσε το βραβείο Νόμπελ χημείας το 1909. Αξίζει να σημειώσουμε, ότι ο Ostwald είναι πιθανόν ο τελευταίος μεγάλος χημικός που αρνήθηκε την αντίληψη περί ατόμων. Πίστευε πως όλα μπορούν να ερμηνευθούν με τη βοήθεια των ενεργειακών μεταβολών που συνοδεύουν τις φυσικοχημικές μεταβολές.

Σχέση που συνδέει την K_a οξέος και την K_b της συζυγούς βάσης

Σε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ έχουμε:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad (1)$$

Το ιόν A^-, όπως έχουμε αναφέρει, είναι η ***συζυγής βάση*** του οξέος ΗΑ. Το A^- αντιδρά με το νερό

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \qquad (2)$$

Η σταθερά ισορροπίας της (1) είναι η K_a του ΗΑ.
Η σταθερά ισορροπίας της (2) είναι η K_b της βάσης A^-.
Αν γράψουμε αυτές τις δύο K και πολλαπλασιάσουμε κατά μέλη προκύπτει:

$$\left.\begin{aligned} K_{a\,HA} &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ K_{b\,A^-} &= \frac{[HA\ ][OH^-]}{[A^-]} \end{aligned}\right\} \Rightarrow K_{a\,HA}K_{b\,A^-} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

δηλαδή,

$$K_{a\,HA} \cdot K_{b\,A^-} = K_w$$

Τη σχέση αυτή επαληθεύεται στον παρακάτω πίνακα:

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 Σχετική ισχύς οξέων/ βάσεων κατά Brönsted – Lowry με βάση τις σταθερές ιοντισμού K_a / K_b αυτών στους 25 °C.

K_a	Οξύ	Συζυγής βάση	K_b
10^9	HI	I^-	10^{-23}
10^8	HBr	Br^-	10^{-22}
$1{,}3\ 10^6$	HCl	Cl^-	$7{,}7\ 10^{-21}$
10^3	H_2SO_4	HSO_4^-	$1\ 10^{-17}$
$3\ 10^1$	HNO_3	NO_3^-	$3\ 10^{-16}$
$1{,}1\ 10^{-2}$	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$9{,}1\ 10^{-13}$
$7{,}2\ 10^{-4}$	HNO_2	NO_2^-	$1{,}4\ 10^{-11}$
$6{,}6\ 10^{-4}$	HF	F^-	$1{,}5\ 10^{-11}$
$1{,}8\ 10^{-5}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$5{,}6\ 10^{-10}$
$4{,}4\ 10^{-7}$	H_2CO_3	HCO_3^-	$2{,}3\ 10^{-8}$
$5{,}6\ 10^{-10}$	NH_4^+	NH_3	$1{,}8\ 10^{-5}$
$4{,}7\ 10^{-11}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	$2{,}1\ 10^{-4}$
$3{,}2\ 10^{-16}$	CH_3OH	CH_3O^-	$3{,}1\ 10^1$

Η ισχύς αυξάνεται

Η ισχύς αυξάνεται

• Η αντίστροφη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στη ισχύ του οξέος και της συζυγούς της βάσης μπορεί να γίνει κατανοητή αν σκεφτούμε ότι, το ισχυρό οξύ αποβάλλει εύκολα το πρωτόνιο του, πράγμα που σημαίνει ότι η συζυγής του βάση έχει μικρή «συμπάθεια» προς το πρωτόνιο και συνεπώς είναι μια ασθενής βάση.

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, που δίνει τις σχετικές δραστικότητες των οξέων - βάσεων, μπορούμε να προβλέψουμε την κατεύθυνση που έχει μια αντίδραση ενός οξέος- βάσης κατά Brönsted - Lowry. Οι αντιδράσεις αυτές, ως γνωστό, έχουν τη γενική μορφή:

οξύ + βάση $\rightleftharpoons$ συζυγής βάση + συζυγές οξύ

Στις ισορροπίες αυτές ευνοείται η κατεύθυνση εκείνη που οδηγεί σε μεταφορά πρωτονίων από το ισχυρότερο οξύ προς την ισχυρότερη βάση.

➢ ***Συμπερασματικά, στις αντιδράσεις οξέος - βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Με άλλα λόγια, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερα δραστικά ή πιο ασθενή) από τα αντιδρώντα.***

Παράδειγμα 3.9

Με βάση τον πίνακα 3.2 να προβλέψετε προς πια κατεύθυνση γίνεται η παρακάτω αντίδραση.

$CH_3COOH + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCO_3^-$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς μ' αυτό τον τρόπο ευνοείται ο σχηματισμός του ασθενέστερου οξέος (το HCO_3^- είναι ασθενέστερο του CH_3COOH) και της ασθενέστερης βάσης (το CH_3COO^- είναι ασθενέστερο του CO_3^{2-})

Εφαρμογή

Να απαντήσετε με βάση τα δεδομένα του πίνακα 3.2 προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία: $HNO_3 + F^- \rightleftharpoons NO_3^- + HF$

Παρατήρηση

Με το παραπάνω σκεπτικό ουσίες όπως η CH_3OH (μεθυλική αλκοόλη), με τιμή K_a μικρότερη από 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O. Επίσης ιόντα όπως το I^-, το Cl^- και το NO_3^-, με τιμή K_b μικρότερη από το 10^{-14} δεν αντιδρούν με το H_2O.

Παράδειγμα 3.10

Να βρεθεί το pH διαλύματος NaCl 0,2 M.

ΛΥΣΗ

Κατά τη διάλυση του στο H_2O το NaCl άλας διίσταται πλήρως, ως ιοντική ένωση, σύμφωνα με το σχήμα:

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

0,2 M 0,2 M 0,2 M

Το Na^+ το οποίο στο διάλυμα βρίσκεται υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος $Na^+(H_2O)x$, είναι συζυγές οξύ της ισχυρής βάσης NaOH και

δεν αντιδρά με το H_2O. Επίσης το Cl^- όπως εξηγήσαμε, επειδή είναι συζυγής βάση του HCl που είναι ισχυρότατο οξύ, δεν αντιδρά με το H_2O. Δηλαδή τα δύο αυτά ιόντα Na^+και Cl^- κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O, χωρίς να αντιδρούν μαζί του. Οπότε, το διάλυμα του NaCl όπως και το καθαρό H_2O έχει: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M και pH = 7.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KBr 0,2 M.

(pH= 7)

Παράδειγμα 3.11

Να βρεθεί το pH διαλύματος NH_4Cl 0,1 M αν $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

Το NH_4Cl ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 M δίνουν 0,1 M 0,1 M

Στο διάλυμα εμφανίζονται δύο ιόντα, εκ των οποίων το ιόν Cl^-, όπως εξηγήσαμε, δεν αντιδρά με το H_2O. Το άλλο ιόν, δηλαδή το NH_4^+, είναι συζυγές οξύ της NH_3 και αντιδρά με το H_2O.

Η K_a του NH_4^+ βρίσκεται εύκολα από τη σχέση:

$$K_{NH_3} \cdot K_{NH_4^+} = K_w \quad \text{ή} \quad K_{NH_4^+} = \frac{K_w}{K_{NH_3}} = 10^{-9}$$

Συμπληρώνουμε το σχετικό πίνακα:

αντίδραση	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$		
αρχικά / M	0,1		
αντιδρούν - παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	(0,1 - x)	x	x

$$K_{NH_4^+} = \frac{K_w}{K_{NH_3}} = 10^{-9} \quad \text{ή} \quad 10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0{,}1 - x}$$

Θεωρούμε ότι, $0{,}1 - x \approx 0{,}1$ και βρίσκουμε $x = 10^{-5} = [H_3O^+]$ και pH = 5.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος KF 1 M αν $K_{a\,HF} = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

(pH = 9)

• Το διάλυμα NH_4F c M περιέχει το οξύ NH_4^+ c M και τη βάση F^- c M σε ίσες συγκεντρώσεις. Και τα δύο αυτά ιόντα αντιδρούν με το νερό. Γι' αυτό και ο υπολογισμός του pH ενός τέτοιου διαλύματος είναι αρκετά πολύπλοκος. Εύκολα όμως, μπορούμε να προβλέψουμε αν είναι το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, συγκρίνοντας τις τιμές των K_a και K_b. Δηλαδή, το διάλυμα του NH_4F είναι όξινο γιατί, $K_{a\,NH_4^+} > K_{b\,F^-}$ (βλέπε πίνακα 3.2).

3.4 Επίδραση κοινού ιόντος

➢ ***Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.***

Δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς οξέος HA:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

μετατοπίζεται προς τα αριστερά αν, στο διάλυμα του οξέος HA προσθέσουμε H_3O^+ (προσθήκη ισχυρού οξέος) ή A^- (προσθήκη άλατος που περιέχει ιόντα A^-). Για παράδειγμα ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος HF ελαττώνεται με προσθήκη ισχυρού οξέος π.χ. HCl (με κοινό ιόν H_3O^+) ή φθοριούχου άλατος π.χ. NaF (κοινό ιόν το F^-), αλλά όχι με προσθήκη NaCl που δεν έχει κοινό ιόν με το HF. Η μελέτη των ιοντικών υδατικών διαλυμάτων στις περιπτώσεις αυτές στηρίζεται στην παρακάτω παρατήρηση:

➢ *Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότερες ουσίες που δίνουν ένα κοινό ιόν π.χ. το A^-, τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^-, που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες, είναι μία και μόνο. Η συγκέντρωση αυτή του A^- προκύπτει, αν προσθέσουμε όλες τις συγκεντρώσεις των A^- στο διάλυμα, από όπου και αν αυτές προέρχονται.*

Παράδειγμα 3.11

Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του HF:

α) Σε διάλυμα HF 1 M;

β) Σε διάλυμα που περιέχει HF 1M και NaF 1 M;

γ) Να βρεθεί το pH των δύο προηγούμενων διαλυμάτων.

Δίνεται: $K_{a\ HF} = 10^{-4}$

ΛΥΣΗ

α) Για το πρώτο διάλυμα έχουμε:

$\alpha_1 = 10^{-2}$ και $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M

β) Στο δεύτερο διάλυμα, το NaF ως ιοντική ένωση διίσταται πλήρως:

$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$

1 M δίνουν 1 M 1 M

Στη συνέχεια γράφουμε τον ιοντισμό του HF παρουσία του κοινού ιόντος F^-.

ιοντισμός	$HF + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ F^-$
αρχικά / M	1		1
ιοντίζονται – παράγονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	1-x	x	1+x

$$K_{a\,HF} = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{x(1+x)}{(1-x)} = 10^{-4}$$

Θεωρούμε $1 - x \approx 1$ και $1 + x \approx 1$ και από την $\frac{x \cdot 1}{1} = 10^{-4}$ ή $x = 10^{-4}$,

άρα $\alpha_2 = \frac{x}{1} = 10^{-4}$ και $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M

Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση F^- που αναγράφεται στην κατάσταση ισορροπίας είναι η συνολική συγκέντρωση, που προκύπτει από τη διάσταση ή ιοντισμό όλων των ηλεκτρολυτών. Επίσης παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του HF ελαττώθηκε από 10^{-2} σε 10^{-4}, λόγω του κοινού ιόντος F^-.

γ. Το pH του πρώτου διαλύματος είναι 2 και του δευτέρου 4.

Εφαρμογή

Ποια είναι η συγκέντρωση OH^- διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,02 M, αν δίνεται $K_{b\,NH_3} = 2 \cdot 10^{-5}$;

(pH =10)

Παράδειγμα 3.12

Να δείξετε ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση $c_{o\xi}$ M και τη συζυγή βάση αυτού A^- με συγκέντρωση $c_{βασ}$ M η συγκέντρωση των H_3O^+ δίνεται από τον τύπο:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{o\xi}}{c_{βασ}}$$

με την προϋπόθεση ότι έχουμε $[H_3O^+] << c_{o\xi}$. και $[H_3O^+] << c_{βασ}$.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Γράφουμε την αντίδραση ιοντισμού του οξέος και συμπληρώνουμε τον πίνακα

ιοντισμός	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+ +	A^-
αρχικά / M	$c_{o\xi}$		$c_{βασ}$
ιοντίζονται – παράγονται/ M	x	x	x
ισορροπία / M	$c_{o\xi}$-x	x	$c_{βασ}$+x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(c_{βασ} + x)}{c_{o\xi} - x}$$

Θεωρούμε $c_{o\xi} - x \approx c_{o\xi}$ και $c_{βασ} - x \approx c_{βασ}$ και καταλήγουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{o\xi}}{c_{βασ}}$$

• Θυμηθείτε τις προσεγγίσεις:
αν $\alpha \leq 0,1 \Rightarrow 1-\alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$
επίσης
αν $Ka/c \leq 0,01 \Rightarrow 1-\alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$

Εφαρμογή

Να αποδειχθεί ότι σε διάλυμα που περιέχει ασθενή βάση Β συγκέντρωσης $c_{βασ}$ M και το συζυγές του οξύ BH^+ $c_{οξ}$ M, η συγκέντρωση των OH^- δίνεται από τη σχέση:

$$[OH^-] = K_b \frac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$$

με την προϋπόθεση ότι ισχύει $[OH^-] << c_{βασ}$ και $[OH^-] << c_{οξ}$.

Παράδειγμα 3.13

Σε 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,3 M και παίρνουμε 5 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος ;

ΛΥΣΗ

Κατά την ανάμιξη γίνεται η μονόδρομη αντίδραση:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών. Τα 4 L διαλύματος NaOH 0,2 M περιέχουν 0,8 mol NaOH. Το 1 L διαλύματος HCl 0,3 M περιέχει 0,3 mol HCl. Οπότε, έχουμε:

αντίδραση	$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$		
αρχικά / mol	0,8	0,3	
αντιδρούν - παράγονται/ mol	0,3	0,3	0,3
τελικά / mol	0,5	-	0,3

Το NaCl που σχηματίζεται, όπως όλα τα άλατα που προκύπτουν από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, δεν επηρεάζει τις $[H_3O^+]$.

Στο τελικό διάλυμα έχουμε: $c_{NaOH} = \frac{n}{V} = \frac{0,5\,mol}{5\,L} = 0,1\,M$ και

Το NaOH διίσταται πλήρως:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

0,1 M δίνει 0,1 M 0,1 M

Συνεπώς, $[OH^-] = 0,1M$ ή $[H_3O^+] = 10^{-13}$ M και pH = 13.

Εφαρμογή

Σε 1 L διαλύματος HNO_3 0,1M (διάλυμα Α) προσθέτουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,1 M (διάλυμα Β) και παίρνουμε 1,5 L διαλύματος. Να υπολογιστούν:

α. Το pH του διαλύματος Α.

β. Το pH του διαλύματος Β.

γ. Η συγκέντρωση των H_3O^+ στο τελικό διάλυμα.

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

(α. pH = 1 β. pH = 13 γ. $[H_3O^+] = 0,033$ M)

Μεθοδολογία για την επίλυση ασκήσεων με ανάμιξη διαλυμάτων ή προσθήκη καθαρής ουσίας σε διάλυμα, όταν μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση:

Όταν αναμιγνύονται δύο ή περισσότερα διαλύματα ή καθαρή ουσία με διάλυμα και μεταξύ αυτών λαμβάνει χώρα αντίδραση τότε για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό ιοντικό διάλυμα εργαζόμαστε ως εξής:

α. Γράφουμε τις μονόδρομες αντιδράσεις (προσοχή! όχι τις διαστάσεις ή ιοντισμούς). Ως μονόδρομες μεταθετικές αντιδράσεις θεωρούμε τις:

I. εξουδετερώσεις κατά Arrhenius: π.χ.
$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

II. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:
άλας ασθενούς οξέος + ισχυρό οξύ, π.χ.
$NaF + HCl \rightarrow NaCl + HF$

III. αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης που έχουν τη μορφή:
άλας ασθενούς βάσης + ισχυρή βάση,
π.χ. $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 + H_2O$

β. Υπολογίζουμε τις ποσότητες των διαλυμένων ουσιών στα αρχικά διαλύματα.

γ. Υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες των ουσιών που βρίσκονται στο τελικό διάλυμα.

δ. Βρίσκουμε τη μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση (Molarity) των συστατικών του τελικού διαλύματος και με βάση τα δεδομένα αυτά επιλύουμε το πρόβλημα.

3.5 Ρυθμιστικά διαλύματα

Ορισμός - Υπολογισμός pH ρυθμιστικού διαλύματος

➢ ***Ρυθμιστικά διαλύματα ονομάζονται διαλύματα των οποίων το pH παραμείνει πρακτικά σταθερό, όταν προστεθεί μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Επίσης μπορούν μέσα σε όρια να αραιωθούν, χωρίς να μεταβληθεί το pH τους. Τα διαλύματα αυτά περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (HA /A⁻) ή μια ασθενή βάση και το συζυγές της οξύ (B / BH⁺).***

Παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι: διάλυμα HF και NaF (HF/F^-) ή διάλυμα NH_4Cl και NH_3 (NH_3 / NH_4^+)

Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει ένα συζυγιακό σύστημα οξέος-βάσης, όπως έχουμε δει, ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Η εξίσωση αυτή με λογαρίθμιση οδηγεί:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

Η σχέση αυτή, είναι γνωστή ως εξίσωση των ***Henderson και Hasselbalch,*** και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος.

Η παραπάνω εξίσωση ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις π.χ. για ένα το ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA/A^- θα πρέπει:

α. η συγκέντρωση του οξέος στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $c_{\text{οξ}} = [HA]_{\text{αρχικό}}$

β. η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην κατάσταση ισορροπίας να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή $c_{\text{βάσης}} = [A^-]_{\text{αρχικό}}$

Αναλογικά ισχύει:

$$[OH^-] = K_b \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

και

$$pOH = pK_b + \log \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$$

Παράδειγμα 3.14

Να βρεθεί το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει HCOOH 0,2 M και HCOONa 0,4 M, αν είναι γνωστό ότι $K_{a\,HCOOH} = 2 \cdot 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος HCOOH 0,2 M / $HCOO^-$ 0,4M και

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{βασης}}}{c_{\text{οξέος}}} = -\log.(2 \cdot 10^{-4}) + \log \frac{0,4}{0,2} = 4$$

Συνεπώς, pH = 4.

Εφαρμογή

Να βρεθεί το pH διαλύματος CH_3COOH 0,5 M και CH_3COONa 0,9 M, αν δίνεται $K_{a\,CH_3COOH} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

(pH = 5)

Παρασκευές ρυθμιστικών διαλυμάτων

Μπορούμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής HA / A^- π.χ. HF/ NaF με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς οξέος με τη συζυγή του βάση

Π.χ. προσθήκη διαλύματος HF σε διάλυμα NaF

2. Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

Π.χ. προσθήκη x mol NaOH σε διάλυμα που περιέχει y mol HF, όπου x < y. Στην περίπτωση αυτή x mol NaOH αντιδρούν με x mol HF και σχηματίζουν x mol NaF. Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και περιέχει (y-x) mol HF και x mol NaF.

Αντίστοιχα, μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής B/ BH^+ π.χ. NH_3/ NH_4Cl με τους εξής τρόπους:

1. Με ανάμιξη ασθενούς βάσης με το συζυγές της οξύ

π.χ. προσθήκη διαλύματος NH_3 με διάλυμα NH_4Cl.

2. Με ανάμιξη περίσσειας ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

π.χ. προσθήκη x mol NH_3 σε διάλυμα y mol HCl, όπου y < x.

Θα πρέπει να παρατηρήσουμε, ότι οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα θα πρέπει να είναι σχετικά υψηλές, ώστε το διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα. Μεγάλη δηλαδή αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού.

Παράδειγμα 3.15

Πόσα λίτρα διαλύματος NaOH 0,4 M πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος HF 0,2 M για να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό με pH = 4. Κατά την ανάμιξη θεωρούμε ότι δε μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος. Δίνεται $K_{a\,HF} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

Προφανώς το τελικό διάλυμα, αφού είναι ρυθμιστικό, θα περιέχει NaF και HF που περισσεύει. Άρα το NaOH αντιδρά όλο. Αν είναι x L ο όγκος του διαλύματος NaOH 0,4 M, τότε αρχικά έχουμε:

0,4 x mol NaOH και 2 · 0,2 mol = 0,4 mol HF.

αντίδραση	HF +	NaOH →	NaF + H_2O
αρχικά / mol	0,4	0,4x	
αντιδρούν - παράγονται	0,4x	0,4x	0,4x
τελικά / mol	(0,4-0,4x)	0	0,4x

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο (2 + x) L, συνεπώς:

$c_{HF} = \frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}$ M $\quad c_{NaF} = \frac{0,4x}{2 + x}$ M $\quad$ δηλαδή $\quad c_{F^-} = \frac{0,4x}{2 + x}$ M και

από τον τύπο $[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}}$ έχουμε $10^{-4} = 10^{-4} \frac{\frac{0,4 - 0,4x}{2 + x}}{\frac{0,4x}{2 + x}}$

οπότε x=5, άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,4 M.

Εφαρμογή

Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,2 M πρέπει να αναμιχθεί με 500 mL διαλύματος NH_3 0,6 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH=9. Δίνονται $K_{b\,NH_3}=10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

(1 L)

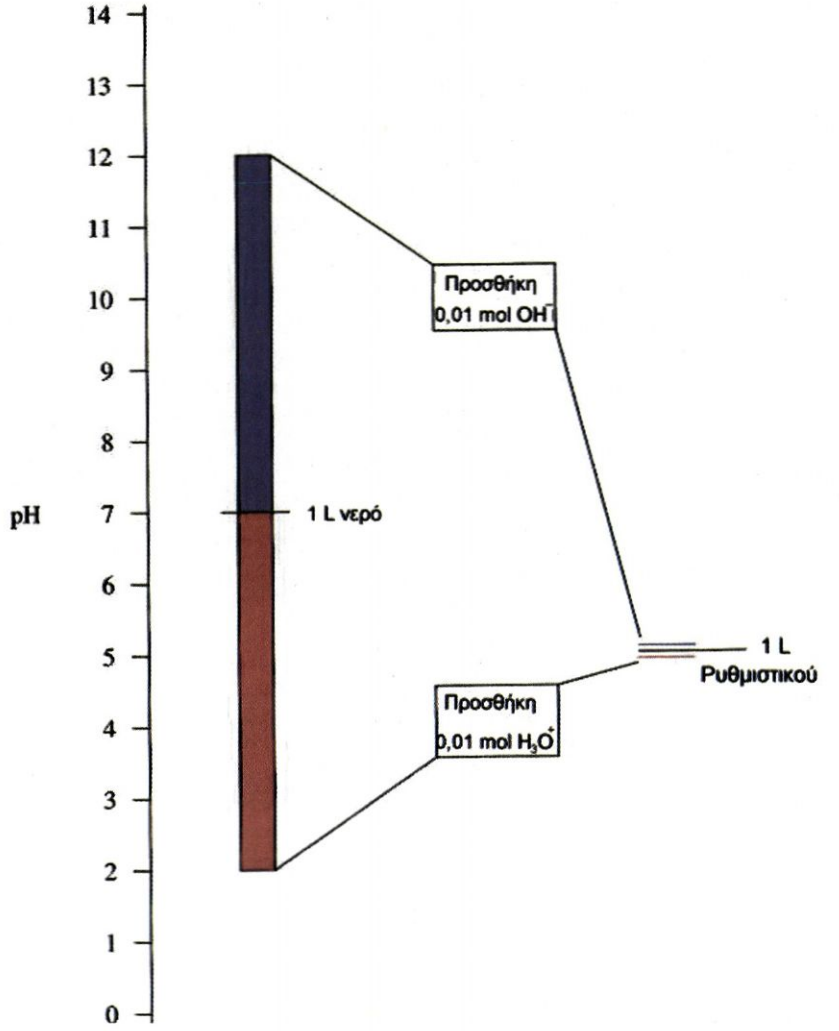
Πως δρουν τα ρυθμιστικά διαλύματα

Τα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως έχουμε αναφέρει:

1.Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων

2. Διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια. Αν υπερβούμε αυτά τα όρια τότε η τιμή του pH αλλάζει σημαντικά.

Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνεται η ρυθμιστική ικανότητα, η αντίσταση δηλαδή στη μεταβολή του pH, ενός ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa και του καθαρού νερού.



ΣΧΗΜΑ 3.9 Μεταβολή pH κατά την προσθήκη 0,01 mol H_3O^+ ή 0,01mol OH^-
α. σε 1 L καθαρού νερού και **β.** σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος 1 M CH_3COOH / 1M CH_3COONa

Προσθήκη ισχυρού οξέος ή βάσης σε ρυθμιστικό διάλυμα

➢ *Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα συζυγές ζεύγος οξύ-βάση. Η όξινη μορφή αυτού του ζεύγους εξουδετερώνει τις προστιθέμενες βάσεις, ενώ η βασική μορφή τα οξέα.*

Για να καταλάβουμε καλύτερα τη δράση των ρυθμιστικών διαλυμάτων παίρνουμε δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα:

1) Ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH και CH_3COONa

Στο διάλυμα περιέχεται το ασθενές οξύ CH_3COOH και η συζυγής βάση CH_3COO^-, που προκύπτει από την πλήρη διάσταση του CH_3COONa.

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ποσότητα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl, τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση CH_3COO^-, σύμφωνα με την εξίσωση:
$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$. Με άλλα λόγια τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

β. Ανάλογα αν προσθέτουμε μια ισχυρή βάση π.χ. NaOH, τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH δεσμεύονται πρακτικά πλήρως από το CH_3COOH, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:
$CH_3COOH + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3COO^-$. Έτσι διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό το pH του διαλύματος.

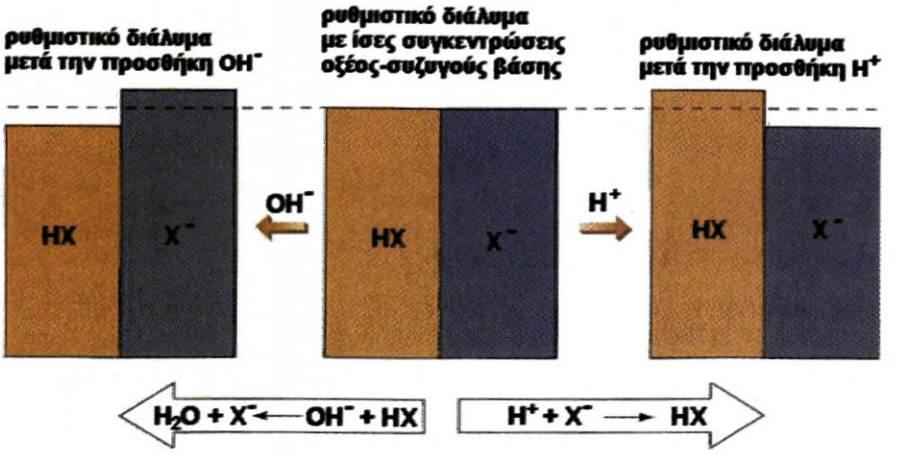
Ωστόσο, η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες CH_3COONa ή CH_3COOH, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητα από κάποιο συστατικό του ρυθμιστικού και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

2) Ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 και NH_4Cl

α. Αν στο διάλυμα προσθέσουμε ένα ισχυρό οξύ, π.χ. HCl, τότε τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση NH_3: $H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O$

β. Αναλογικά, αν προσθέσουμε μια ισχυρή βάση, π.χ. NaOH, τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το NH_4^+: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$

Διαγραμματικά μπορούμε να δείξουμε την ικανότητα που έχει ένα ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί σταθερό το pH του με το παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.10 Διαγραμματική απεικόνιση της ρυθμιστικής ικανότητας ενός ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής HX / X⁻.

Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος

Αν έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα: HA c_1 M και NaA c_2 M
τότε ισχύει, $[H_3O^+] = K_a \ c_1/c_2$
Αν αραιώσουμε το διάλυμα 10 φορές με νερό, τότε το διάλυμα που θα προκύψει θα περιέχει: HA $0{,}1c_1$ M και NaA $0{,}1c_2$ M οπότε,
$[H_3O^+] = K_a \ (0{,}1c_1)/(0.1c_2) = K_a \ c_1/c_2$

Παρατηρούμε δηλαδή ότι κατά την αραίωση, το pH του ρυθμιστικού διαλύματος παραμένει σταθερό. Αυτό βέβαια με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή της σχέσης: $[H_3O^+] = K_a \ c_{\text{οξέος}} / c_{\text{βάσης}}$

Όταν, με συνεχή αραίωση, φτάσουμε στο σημείο να μη ισχύουν οι προϋποθέσεις για την εφαρμογή της παραπάνω σχέσης, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

Παράδειγμα 3.16

1. Σε 100 ml H_2O προσθέτουμε 0,001 mol HCl. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των H_3O^+ στο H_2O και στο διάλυμα και να γίνει η σύγκριση μεταξύ τους.

2. Σε 100 ml διαλύματος Α που περιέχει HF 1 M και NaF 0,5 M προσθέτουμε 0,001 mol HCl και παίρνουμε διάλυμα Β. Να βρεθεί η συγκέντρωση H_3O^+ στο Α και στο Β και να συγκριθούν μεταξύ τους. Δίνεται $K_{a\,HF} = 10^{-4}$.

ΛΥΣΗ

1. Στο καθαρό H_2O και στους 25 °C γνωρίζουμε ότι $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M .Το διάλυμα HCl έχει $c_{HCl} = \frac{n}{V} = \frac{0{,}001 \text{ mol}}{0{,}1 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M}$,

Το HCl ιοντίζεται πλήρως άρα $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M. Δηλαδή, αυξήθηκε η $[H_3O^+]$ κατά την προσθήκη του HCl στο H_2O κατά 100.000 φορές.

2. Το διάλυμα Α είναι ρυθμιστικό. Συνεπώς έχουμε :

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1}{0{,}5} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

κατά την προσθήκη του HCl γίνεται η αντίδραση:

	HCl	+	NaF	→	NaCl	+	HF
αρχικά / mol	0,001		0,05		-		0,1
αντ. – παράγ.	0,001		0,001		0,001		0,001
τελικά / mol	-		0,049		0,001		0,101

Το διάλυμα Β περιέχει NaCl, που δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος, και HF 0,101 mol και NaF 0,049 mol. Συνεπώς έχουμε:

$c_{HF} = \frac{0{,}101}{0{,}1} \text{ M} = 1{,}01 \text{ M}$ και $c_{NaF} = \frac{0{,}049}{0{,}1} \text{ M} = 0{,}49 \text{ M}$

Το διάλυμα Β είναι ρυθμιστικό, οπότε έχουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξέος}}}{c_{\text{βάσης}}} = 10^{-4} \frac{1,01}{0,49} = 2,06 \cdot 10^{-4}$$

Παρατηρούμε, ότι η ίδια ποσότητα HCl όταν προστίθεται σε 100 ml H_2O αυξάνει τη $[H_3O^+]$ κατά 100.000 φορές, ενώ όταν προστίθεται σε 100 ml ρυθμιστικού διαλύματος αυξάνει τη $[H_3O^+]$ μόνο κατά περίπου 3%.

Εφαρμογή

Σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος Γ που περιέχει NH_3 0,2 M και NH_4Cl 0,4 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος HCl 0,05 M και παίρνουμε 2 L διαλύματος Δ. Να βρεθεί η $[H_3O^+]$ στο Γ και στο Δ.
Δίνονται: $K_{b\,NH_3} = 2.10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

$[H_3O^+] = 10^{-9}$ M, $[H_3O^+] = 1,5\ 10^{-9}$ M

Χρησιμότητα ρυθμιστικών

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές, όπως :

1. Στην αναλυτική χημεία για τη βαθμονόμηση πεχαμέτρων, ποσοτική ανάλυση κλπ.
2. Στη βιομηχανία. Πολλές χημικές και βιοχημικές διεργασίες πρέπει να γίνονται σε καθορισμένη τιμή pH (βιολογικοί καθαρισμοί, επεξεργασία δερμάτων, παραγωγή χρωμάτων, λιπασμάτων κλπ.). Αυτό διασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση ρυθμιστικών διαλυμάτων.
3. Στην ιατρική, βιολογία, φαρμακευτική. Στον ενόργανο κόσμο τα περισσότερα υγρά των ζώων και φυτών είναι ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία ρυθμίζουν τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Για παράδειγμα το αίμα είναι ρυθμιστικό διάλυμα, γι' αυτό και οι ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικό διάλυμα (βλέπε «γνωρίζεις ότι...» στο τέλος του κεφαλαίου).

3.6 Δείκτες - Ογκομέτρηση

➢ ***Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.***

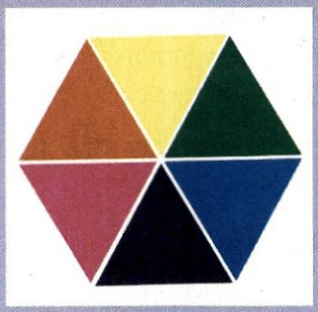
Οι δείκτες αυτοί είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις των οποίων τα μόρια έχουν διαφορετικό χρώμα από τα αντίστοιχα ιόντα στα οποία έχουν ιοντιστεί.
Αν ο ιοντισμός του δείκτη παρασταθεί με την εξίσωση:

$$\underset{\text{Χρώμα 1}}{HΔ} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Χρώμα 2}}{Δ^-} + H_3O^+$$

τότε σύμφωνα με τον ορισμό τα μόρια ΗΔ (όξινη μορφή του δείκτη) έχουν διαφορετικό χρώμα από τα ιόντα $Δ^-$ (βασική μορφή του δείκτη).
Κατά κανόνα επικρατεί το χρώμα του ΗΔ (παρατήρηση με γυμνό μάτι),

Φάσμα λευκού φωτός

• Τα μόρια του δείκτη (ΗΔ) καθώς και τα ιόντα του ($Δ^-$) απορροφούν ένα μέρος από την ακτινοβολία του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα να βλέπουμε το συμπληρωματικό χρώμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας.



Συμπληρωματικά είναι τα χρώματα που βρίσκονται διαμετρικά αντίθετα στο παραπάνω σχήμα.

όταν η συγκέντρωση του ΗΔ είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του $Δ^-$. Αντίθετα, αν η συγκέντρωση του ΗΔ είναι 10 φορές μικρότερη του $Δ^-$ επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$. Με σταδιακή προσθήκη οξέος, η παραπάνω ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά, οπότε το χρώμα 1 επιβάλλεται στο διάλυμα. Με προσθήκη βάσης η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, οπότε το $Δ^-$ επιβάλλει το χρώμα του. Το χρώμα δηλαδή που τελικά παίρνει το διάλυμα εξαρτάται από το pH και τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη $K_{a\,HΔ}$. Ο κάθε δείκτης έχει τη δική του περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη. Η περιοχή αυτή καθορίζεται ως εξής:

Αν $pH < pK_{a\,HΔ} - 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του ΗΔ

Αν $pH > pK_{a\,HΔ} + 1$, τότε επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$

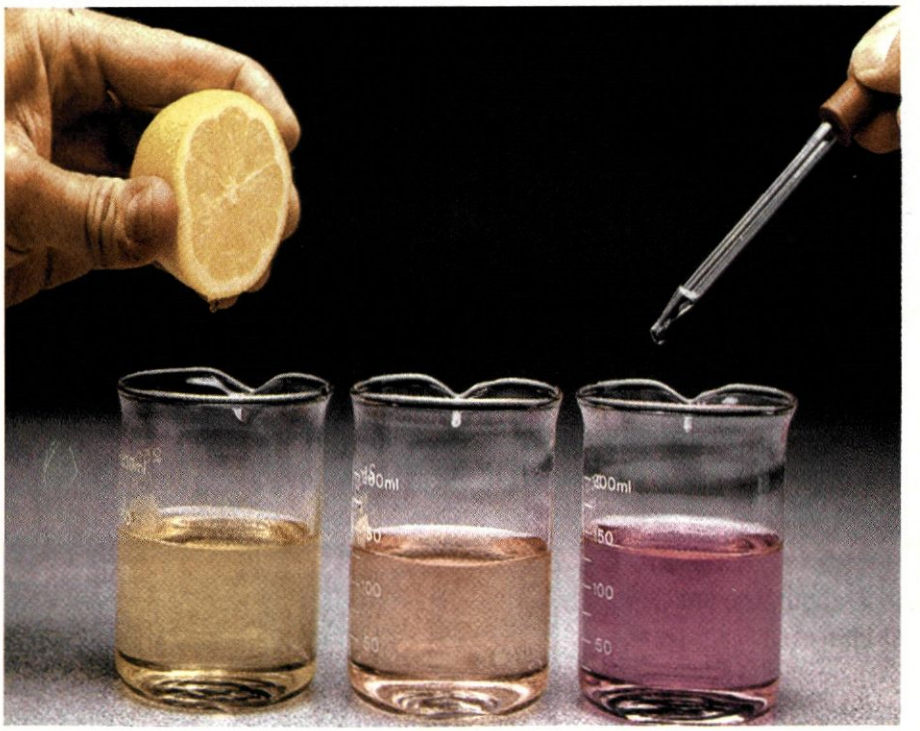
όπου, $pK_{a\,HΔ} = -\log K_{a\,HΔ}$

Ας πάρουμε για παράδειγμα το δείκτη ερυθρό της φαινόλης (phenol red), για το οποίο έχουμε την ισορροπία:

$$\underset{\text{Κίτρινο}}{HΔ} + \underset{\text{Άχρωμο}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{κόκκινο}}{Δ^-} + \underset{\text{άχρωμο}}{H_3O^+}$$

και του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 6,6- 8,2. Με pH < 6,6 δηλαδή, επικρατεί το χρώμα του ΗΔ που είναι κίτρινο, ενώ με pH > 8,2 επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$, δηλαδή το κόκκινο.

Συνεπώς, αν προσθέσουμε οξύ στο διάλυμα που περιέχει το δείκτη ερυθρό της φαινόλης, μετατοπίζεται η ισορροπία προς τα αριστερά και όταν $[HΔ] > 10\,[Δ^-]$ επικρατεί το κίτρινο χρώμα. Προσθήκη βάσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά και όταν $[Δ^-] > 10\,[HΔ]$ επικρατεί το κόκκινο χρώμα. Σε ουδέτερο pH το διάλυμα παίρνει ένα ενδιάμεσο χρώμα, δηλαδή πορτοκαλί. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο σχήμα που ακολουθεί:



ΣΧΗΜΑ 3.11 Διαγραμματική παρουσίαση της δράσης του δείκτη ερυθρού της φαινόλης. Σε όξινο περιβάλλον ο δείκτης παίρνει χρώμα κίτρινο (pH < 6,6), σε σχεδόν ουδέτερο περιβάλλον παίρνει πορτοκαλί χρώμα (6,6-<pH< 8,2), ενώ σε βασικό περιβάλλον παίρνει χρώμα κόκκινο (pH > 8,2).

• Στους πρωτολυτικούς δείκτες ισχύει:
$K_{a\,HΔ} = [H^+][Δ^-] / [HΔ]$

• **Επικρατεί η όξινη μορφή του δείκτη (ΗΔ)**
εφόσον
$[HΔ] > 10[Δ^-]$, που σημαίνει
$[H+] / K_{HΔ} > 10$
δηλαδή,
$pH < pK_{a\,HΔ} - 1$

• **Επικρατεί η βασική μορφή του δείκτη ($Δ^-$)**
εφόσον
$[Δ-] > 10[HΔ]$, που σημαίνει
$[H+] / K_{HΔ} < 0.1$
δηλαδή,
$pH > pK_{a\,HΔ} + 1$

Ένας άλλος δείκτης που χρησιμοποιείται ευρύτατα είναι η ***φαινολοφθαλεΐνη***. Η φαινολοφθαλεΐνη είναι ένα ασθενές οξύ, του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος είναι 8,2-10. Δηλαδή, με pH < 8,2 ο δείκτης είναι άχρωμος (το χρώμα του ΗΔ), ενώ με pH >8,2 επικρατεί το χρώμα του $Δ^-$ δηλαδή το κόκκινο.

Χρησιμότητα πρωτολυτικών δεικτών

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται κυρίως :

1.Για τον κατά προσέγγιση προσδιορισμό της τιμής του pH ενός διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Πολλές φορές μάλιστα για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται πεχαμετρικό χαρτί, δηλαδή, ειδικό χαρτί διαποτισμένο με μίγμα δεικτών.

2. Για τον καθορισμό του ισοδύναμου σημείου, κατά την ογκομετρική μέθοδο, που θα εξετάσουμε στην επόμενη ενότητα.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα πρωτολυτικών δεικτών με τις περιοχές pH αλλαγής χρώματος τους.

Πεχαμετρικό χαρτί για τον προσδιορισμό του pH

• Ο ακριβής προσδιορισμός του pH γίνεται με πεχάμετρο (ηλεκτρομετρική μέθοδος)

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 Κυριότεροι δείκτες και περιοχή pH αλλαγής χρώματος τους

Όνομα δείκτη	Περιοχή pH για αλλαγή χρώματος (0 2 4 6 8 10 12)
Ιώδες μεθυλίου	κίτρινο – ιώδες
Κυανό θυμόλης (όξινη περιοχή)	κόκκινο – κίτρινο
Κυανό βρωμοφαινόλης	κίτρινο – μπλε
Πορτοκαλί μεθυλίου	κόκκινο – κίτρινο
Βρωμοκρεζόλη	κίτρινο – μπλε
Κόκκινο μεθυλίου	κόκκινο – κίτρινο
Κυανό βρωμοθυμόλης	κίτρινο – μπλε
Κυανό θυμόλης (βασική περιοχή)	κίτρινο – μπλε
Φαινολοφθαλεΐνη	άχρωμο – ροζ
Κίτρινο αλιζαρίνης	κίτρινο – κόκκινο

Παράδειγμα 3.17

Τι χρώμα θα πάρει το καθαρό νερό όταν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες από δείκτη: α) φαινολοφθαλεΐνης και β) πορτοκαλί του μεθυλίου.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επειδή το καθαρό νερό έχει pH = 7, είναι εύκολο από τον πίνακα 3.4 να διαπιστώσουμε ότι στην α) περίπτωση το νερό θα παραμείνει άχροο και στη β) περίπτωση θα χρωματιστεί κίτρινο.

Εφαρμογή

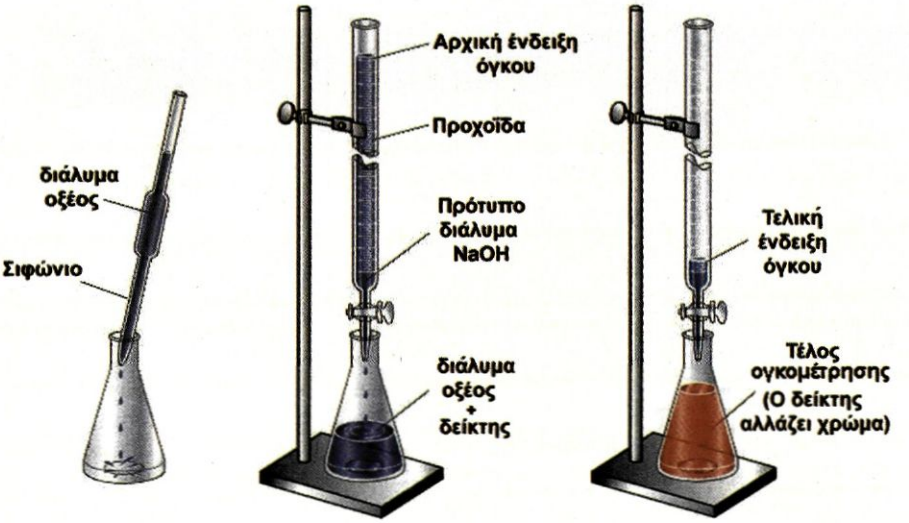
Τι χρώμα θα πάρει διάλυμα NaOH 0,01 M αν προστεθούν σε αυτό λίγες σταγόνες α) φαινολοφθαλεΐνης και β) κυανού της βρωμοθυμόλης.

(α. κόκκινο β. μπλε)

Ογκομέτρηση (Οξυμετρία - Αλκαλιμετρία)

➢ ***Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.***

Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με προχοΐδα, ενώ το ογκομετρούμενο διάλυμα (άγνωστο διάλυμα) τοποθετείται στην κωνική φιάλη, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



ΣΧΗΜΑ 3.12 Διαγραμματική παρουσίαση της ογκομετρίας: α) εισάγεται με το σιφώνιο στην κωνική φιάλη ορισμένη ποσότητα διαλύματος οξέος (άγνωστο) β) δείκτης προστίθεται στο «άγνωστο» και ακολουθεί προσθήκη σιγά - σιγά του πρότυπου διαλύματος με τη βοήθεια της προχοΐδας γ) η χρωματική αλλαγή του δείκτη φανερώνει το τέλος της ογκομέτρησης.

➢ *Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος.*

Ο εντοπισμός του ισοδύναμου σημείου διασφαλίζεται με τη βοήθεια των δεικτών, οι οποίοι αποκαλύπτουν το ισοδύναμο σημείο με την αλλαγή του χρώματος τους.

➢ *Το σημείο όπου παρατηρείται χρωματική αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος ονομάζεται τελικό σημείο ή πέρας ογκομέτρησης.*

Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

Η οξυμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων βάσεων με πρότυπο διάλυμα οξέος. Ενώ, ***αλκα-***

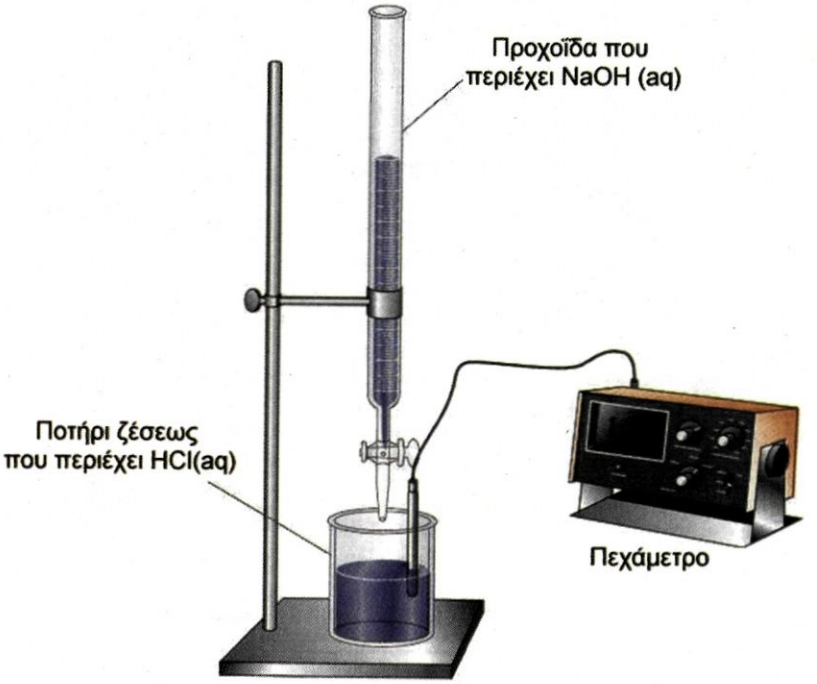
λιμετρία έχουμε όταν ογκομετρείται ένα οξύ με πρότυπο διάλυμα βάσης. Η αλκαλιμετρία - οξυμετρία με άλλα λόγια είναι ογκομετρήσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης. Έχουμε δηλαδή:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης με οξέα ή βάσεις (οξυμετρία ή αλκαλιμετρία) το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος μεταβάλλεται συνεχώς.

➢ *Αν παραστήσουμε γραφικά τη τιμή του pH του άγνωστου διαλύματος, όπως διαβάζει ένα πεχάμετρο, σε συνάρτηση με τον όγκο του προστιθέμενου προτύπου διαλύματος, παίρνουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.*

Με τη βοήθεια της καμπύλης αυτής μπορεί να γίνει η επιλογή του δείκτη για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση. Οπωσδήποτε, δηλαδή, θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (ή τουλάχιστον να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν). Σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν σημαντικά σφάλματα που κάνουν το δείκτη ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

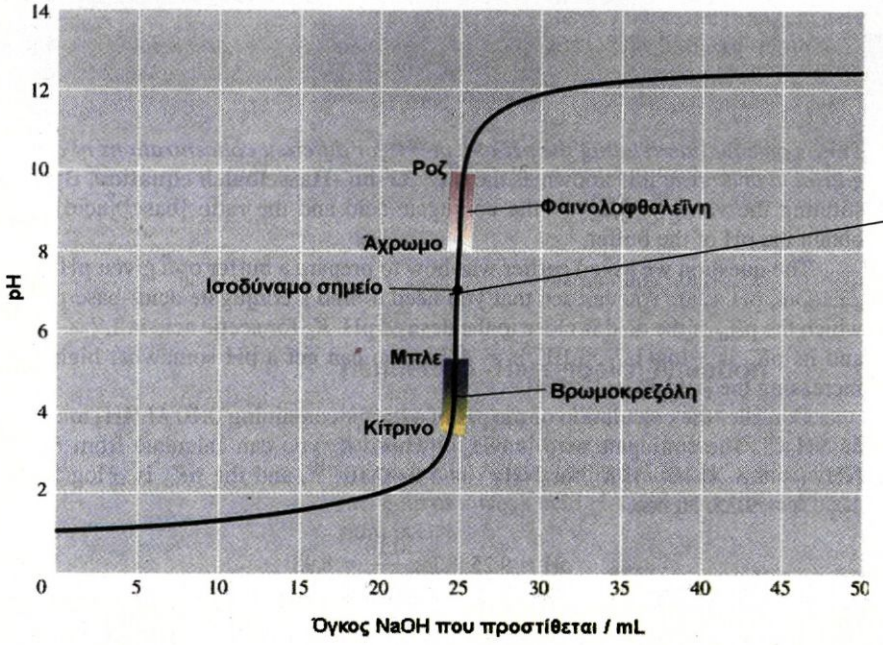


ΣΧΗΜΑ 3.13 Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση του pH κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης, με βάση την οποία προκύπτει η καμπύλη ογκομέτρησης.

Στη συνέχεια θα δούμε τρεις χαρακτηριστικές περιπτώσεις ογκομετρικών αναλύσεων.

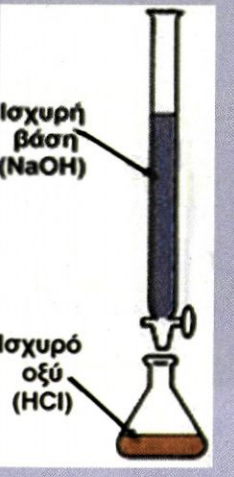
1. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση

Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει pH = 7 (έχουμε μάθει ότι το διάλυμα NaCl έχει ουδέτερο χαρακτήρα). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη και το πράσινο της βρωμοκρεζόλης γιατί τα πεδία pH αλλαγής χρώματος των δεικτών βρίσκονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.14, στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλη ογκομέτρησης.



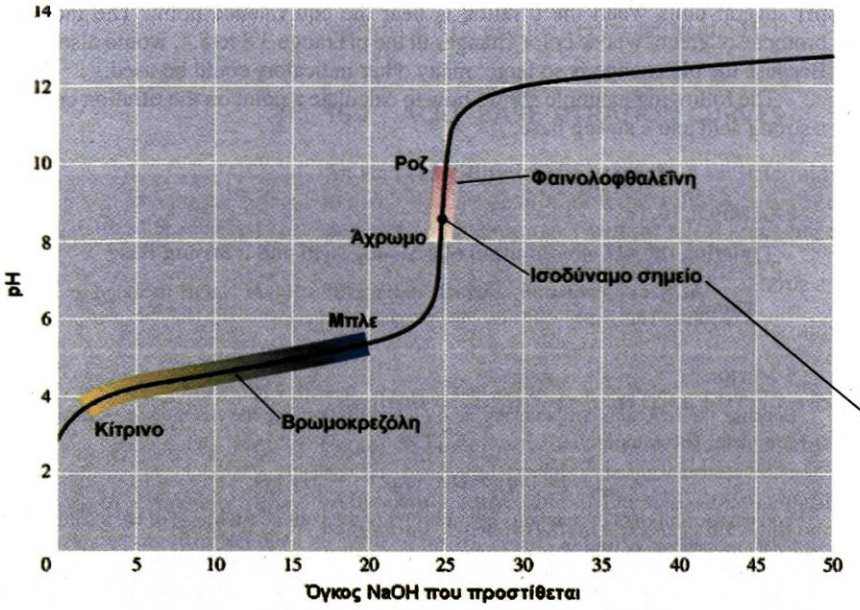
ΣΧΗΜΑ 3.14 καμπύλη ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση π.χ. διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	1.00
5	1.18
10	1.37
15	1.60
20	1.95
21	2.06
22	2.20
23	2.38
24	2.69
25	7.00
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52



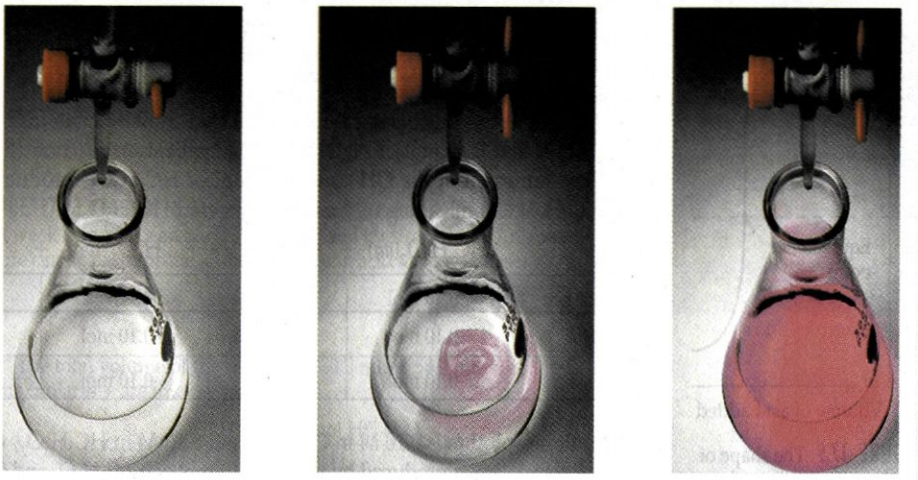
2. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

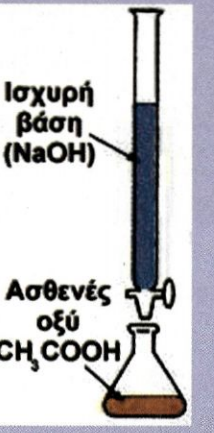
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο NaOH. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει pH >7 (το διάλυμα CH_3COONa έχει βασικό χαρακτήρα, λόγω της βάσης CH_3COO^-). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. η φαινολοφθαλεΐνη, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο (βλέπε σχήμα 3.15). Αντίθετα, ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεζόλης κρίνεται ακατάλληλος, καθώς το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης (βλέπε σχήμα 3.15).



Προστιθέμενος όγκος NaOH / mL	pH
0	2.92
1	3.47
2	3.79
3	3.98
4	4.13
5	4.25
10	4.67
15	5.03
20	5.45
21	5.57
22	5.72
23	5.91
24	6.23
25	8.78
26	11.29
27	11.59
28	11.75
29	11.87
30	11.96
35	12.22
40	12.36
45	12.46
50	12.52

ΣΧΗΜΑ 3.15 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση π.χ. διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH.



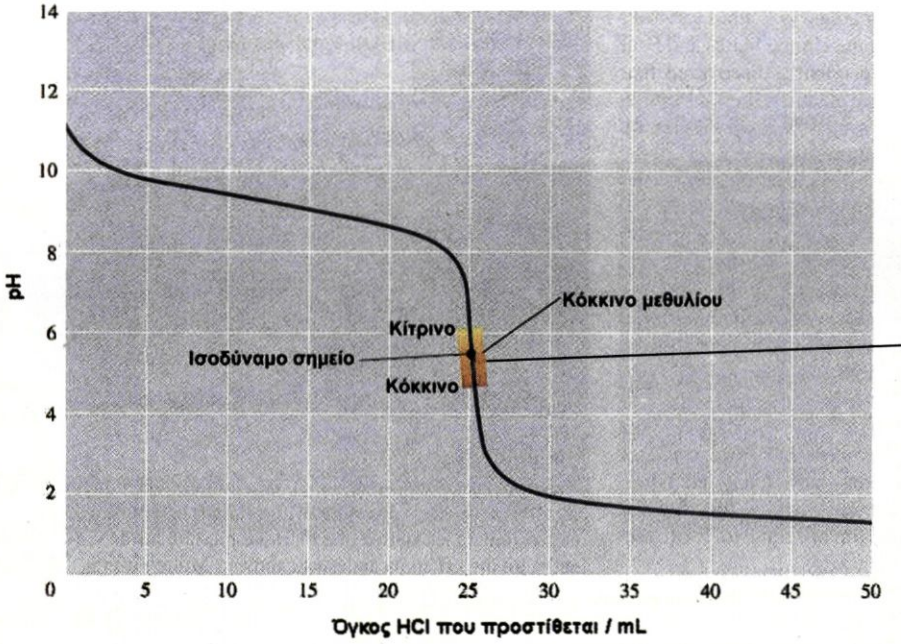


ΣΧΗΜΑ 3.16 Κατά την ογκομέτρηση οξέος (άγνωστο) με πρότυπο διάλυμα NaOH η αλλαγή του χρώματος της φαινολοφθαλεΐνης από άχρωμο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).

3. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

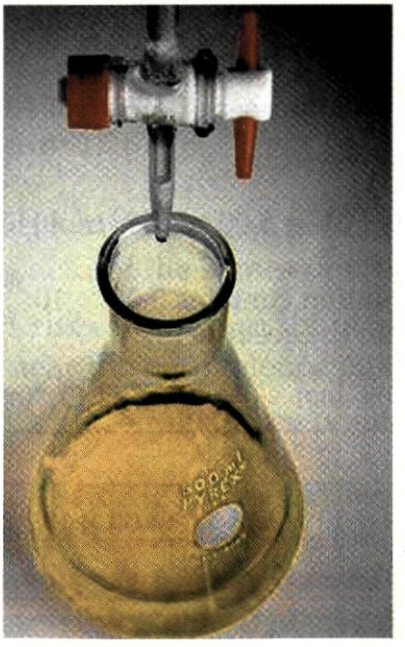
Π.χ. ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης και το αντίστοιχο πρωτόκολλο μετρήσεων. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στο ισοδύναμο σημείο

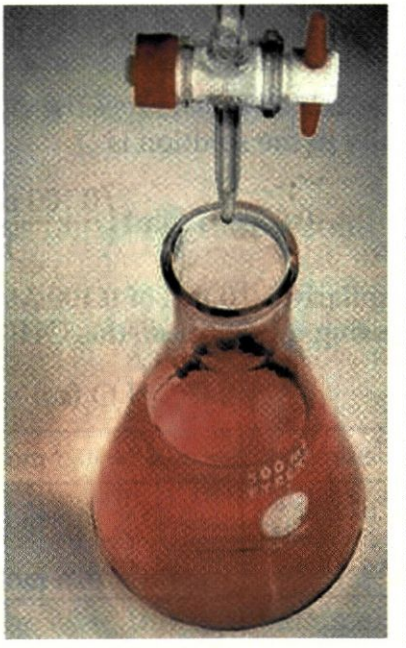
το διάλυμα έχει pH <7 (το διάλυμα NH_4Cl έχει όξινο χαρακτήρα, λόγω του οξέος NH_4^+). Κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση αυτή είναι π.χ. το κόκκινο του μεθυλίου (το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο). Ενώ ακατάλληλος κρίνεται ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη (το πεδίο pH αλλαγής χρώματος του δεν περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο και ούτε βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης).

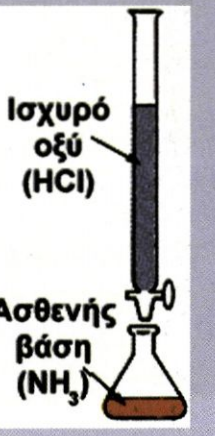


Προστιθέμενος όγκος HCl / mL	pH
0	11.13
1	10.64
2	10.32
3	10.13
4	9.98
5	9.86
10	9.44
15	9.08
20	8.66
21	8.54
22	8.39
23	8.20
24	7.88
25	5.28
26	2.70
27	2.40
28	2.22
29	2.10
30	2.00
35	1.70
40	1.52
45	1.40
50	1.30

ΣΧΗΜΑ 3.17 Καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ π.χ. διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl.







ΣΧΗΜΑ 3.18 Κατά την ογκομέτρηση της ασθενούς βάσης NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl η αλλαγή του χρώματος του ερυθρού του μεθυλίου από κίτρινο σε κόκκινο πιστοποιεί το τέλος της ογκομέτρησης (ισοδύναμο σημείο).

Παράδειγμα 3.18

Διάλυμα ισχυρού μονοπρωτικού οξέος ΗΑ όγκου 500 mL και άγνωστης περιεκτικότητας ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M. Μετρήσεις του pH με τη βοήθεια πεχαμέτρου οδήγησε στον παρακάτω πίνακα:

NaOH / mL	2,0	4,0	6,0	8,0	9,0	9,9	10	10,1	11	12
pH	2,50	2,62	2,81	3,10	3,41	4,41	7,00	9,60	10,6	10,9

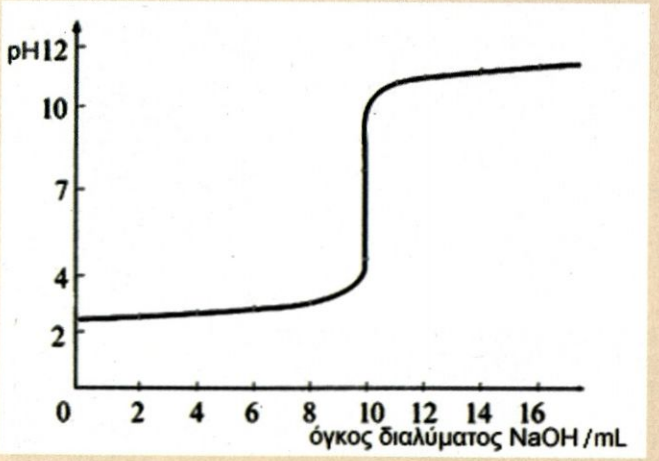
α. Να χαράξετε την καμπύλη ογκομέτρησης.

β. Ποια είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του ΗΑ;

γ. Ποιο δείκτη θα διαλέγατε, ανάμεσα σ' αυτούς που δίνονται παρακάτω, για την ογκομέτρηση. Δίνονται οι περιοχές αλλαγής χρώματος αυτών: ηλιανθίνη (pH : 3 - 4,5), μπλε της βρωμοθυμόλης (pH : 6 - 7,5), φαινολοφθαλεΐνη (pH : 8 - 10).

ΛΥΣΗ

α. Με βάση τα δεδομένα η καμπύλη ογκομέτρησης είναι:



β. Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα θα περιέχει μόνο NaA (άλας που προκύπτει από ισχυρό οξύ με ισχυρή βάση) και επομένως θα έχει pH = 7. Συνεπώς, όπως φαίνεται από τη καμπύλη αντίδρασης, η εξουδετέρωση του οξέος ΗΑ γίνεται με 10 mL διαλύματος NaOH 0,2 M που περιέχουν 0,002 mol NaOH. Αν θεωρήσουμε ότι η Molarity του διαλύματος ΗΑ είναι c M, τότε έχουμε:

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$

$$\frac{1\,\text{mol}}{\frac{c}{2}\,\text{mol}} = \frac{1\,\text{mol}}{0{,}002\,\text{mol}} \quad \text{ή} \quad c = 0{,}004\ \text{M}$$

Άρα η Molarity του διαλύματος ΗΑ είναι 0,004 M.

γ. Διαλέγουμε δείκτη του οποίου το πεδίο pH αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH του ισοδύναμου σημείου, δηλαδή το 7. Τέτοιος δείκτης είναι το μπλε της βρωμοθυμόλης.

3.7 Γινόμενο διαλυτότητας

Ορισμός γινομένου διαλυτότητας

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε τις ετερογενείς ισορροπίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δυσδιάλυτων ηλεκτρολυτών και των ιόντων τους, σε κορεσμένα διαλύματα. Δε θα αναφερθούμε σε διαλύματα ευδιάλυτων ιοντικών ουσιών π.χ. διάλυμα NaCl, ούτε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ομοιοπολικών ενώσεων π.χ. διάλυμα H_3BO_3. Θα επικεντρωθούμε σε διαλύματα δυσδιάλυτων ιοντικών ηλεκτρολυτών (άλατα και υδροξείδια μετάλλων). Στα διαλύματα αυτά η ελάχιστη ποσότητα που περιέχεται στο διάλυμα βρίσκεται αποκλειστικά σε μορφή ιόντων.

Για παράδειγμα, αν προσθέσουμε 1 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα $Δ_1$), όλη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί, καθώς ο όγκος του H_2O είναι σχετικά μεγάλος. Έτσι έχουμε:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

διαλύονται - παράγονται / mol L^{-1}: 10^{-6} 10^{-6} 10^{-6}

και $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-6}\ M \cdot 10^{-6}\ M = 10^{-12}\ M^2$

Με ανάλογο τρόπο, αν προστεθούν 2 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα $Δ_2$), ολόκληρη η ποσότητα του AgCl θα διαλυθεί στο νερό και θα έχουμε:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

διαλύονται -παράγονται / mol L^{-1}: $2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$ $2\cdot10^{-6}$

και $[Ag^+][Cl^-] = 2\cdot10^{-6} \times 2\cdot10^{-6} = 4\cdot10^{-12}\ M^2$

Αν τώρα προσθέσουμε 12 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα $Δ_3$), τότε θα παρατηρήσουμε ότι διαλύονται μόνο 10 mol AgCl, ενώ τα υπόλοιπα 2 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα.. Το ίδιο συμβαίνει αν προσθέσουμε 24 mol AgCl σε 10^6 L H_2O (διάλυμα $Δ_4$). Δηλαδή, 10 mol AgCl διαλύονται, ενώ14 mol AgCl παραμένουν αδιάλυτα. Στις δύο αυτές τελευταίες περιπτώσεις έχουμε:

	$AgCl(s) \rightleftharpoons$	$Ag^+(aq)$ +	$Cl^-(aq)$
διαλύονται / M παράγονται / M	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	10^{-5}	10^{-5}

με $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$

Έχει δηλαδή αποκατασταθεί ***ετερογενής ισορροπία μεταξύ του εν διαλύσει και αδιάλυτου στερεού*** της μορφής:

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Η δυναμική αυτή ισορροπία έχει την έννοια ότι, όσα ιόντα Ag^- και Cl^- εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα του AgCl σε ορισμένο χρόνο.

άλλα τόσα ιόντα Ag^+ και Cl^- επιστρέφουν στο κρυσταλλικό πλέγμα στο ίδιο χρονικό διάστημα

Η σταθερά αυτής της χημικής ισορροπίας ονομάζεται ***σταθερά γινομένου διαλυτότητας*** ή απλά ***γινόμενο διαλυτότητας*** και συμβολίζεται K_s. Η τιμή της K_s, όπως όλες οι σταθερές χημικής ισορροπίας, εξαρτάται μόνο από τη φύση της ιοντικής ένωσης και τη θερμοκρασία.

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το γινόμενο διαλυτότητας του AgCl, δίνεται από τη σχέση: $K_s = [Ag^+]\,[Cl^-]$

Να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση του στερεού AgCl δεν αναγράφεται στη σχέση K_s, αφού είναι γνωστό ότι η συγκέντρωση ενός στερεού είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του. Επίσης να παρατηρήσουμε ότι το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-]$ εκφράζει την τιμή $K_s=10^{-10}$ μόνο όταν τα διαλύματα είναι κορεσμένα (διαλύματα Δ_3 και Δ_4). Αντίθετα, στα ακόρεστα διαλύματα το γινόμενο $[Ag^+][Cl^-]$ είναι μικρότερο του K_s, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στα διαλύματα Δ_1 και Δ_2, όπου έχουμε $[Ag^+][Cl^-]$ ίσο με 10^{-12} και $4 \cdot 10^{-12}$, αντίστοιχα.

Με ανάλογο σκεπτικό έχουμε για τη δυσδιάλυτη ένωση CaF_2 :

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$$

και $K_s = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$

Γενικεύοντας για μια δυσδιάλυτη ιοντική ένωση της μορφής $M_\chi A_\psi$ έχουμε:

$$M_\chi A_\psi(s) \rightleftharpoons \chi M^{\psi+}(aq) + \psi A^{\chi-}(aq)$$

$$K_s = [M^{\psi+}]^\chi\,[A^{\chi-}]^\psi$$

➢ *Η σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας (K_s) είναι το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων (υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη) ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη σε κορεσμένο διάλυμα του.*

Η τιμή της σταθεράς K_s μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη, για μια ορισμένη θερμοκρασία. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_s τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης.

Διαλυτότητα

Στο προηγούμενο παράδειγμα είδαμε ότι η συγκέντρωση του κορεσμένου υδατικού διαλύματος AgCl ήταν 10^{-5} mol/L. Η συγκέντρωση αυτή εκφράζει τη διαλυτότητα του AgCl στο νερό. Δηλαδή,

➢ *Διαλυτότητα μιας ουσίας είναι η μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη και ορισμένη θερμοκρασία. Με άλλα λόγια εκφράζει τη συγκέντρωση του αντίστοιχου κορεσμένου διαλύματος.*

Η διαλυτότητα εκφράζεται συνήθως σε:

1. **% κ.ο**, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 mL διαλύτη
2. **% κ.β**, δηλαδή σε g διαλυμένης ουσίας ανά 100 g διαλύτη

• Το γινόμενο διαλυτότητας πολλές φορές στη διεθνή και Ελληνική βιβλιογραφία συμβολίζεται K_{sp}. Στο παρόν βιβλίο υιοθετείται η πρόταση της IUPAC και συμβολίζεται K_s.

• Στις περιπτώσεις δυσδιάλυτων ουσιών θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος ισούται με τον όγκο του διαλύτη και αντίστοιχα η μάζα του διαλύματος ισούται με την μάζα του διαλύτη.

3. **mol / L,** δηλαδή σε mol διαλυμένης ουσίας ανά 1L διαλύτη.

Η διαλυτότητα ενός ηλεκτρολύτη εξαρτάται:

1. **από τη φύση του ηλεκτρολύτη και του διαλύτη.**

Γενικά ισχύει ο κανόνας «όμοια ομοίοις διαλύονται», που σημαίνει ότι οι ιοντικές (πολικές) ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι ομοιοπολικές (μη πολικές ή ασθενώς πολικές) σε μη πολικούς διαλύτες. Γι΄ αυτό το NaCl διαλύεται στο νερό και όχι στη βενζίνη.

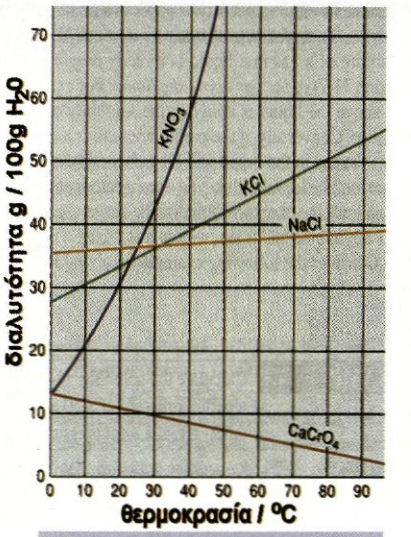
2. **από τη θερμοκρασία.**

Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της διαλυτότητας και του γινομένου διαλυτότητας, K_s.

3. **από την επίδραση κοινού ιόντος.**

Αν σε κορεσμένο διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη προστεθεί άλλος ηλεκτρολύτης που έχει κοινό ιόν με τον πρώτο, τότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του αδιάλυτου στερεού, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειωθεί η διαλυτότητα του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, όπως ακριβώς με την προσθήκη κοινού ιόντος σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού. Π.χ. αν προσθέσουμε ευδιάλυτο $AgNO_3$ ή NaCl σε διάλυμα δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη AgCl, η διαλυτότητα αυτού ελαττώνεται, δηλαδή η ισορροπία $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ μετατοπίζεται αριστερά, λόγω επίδρασης κοινού ιόντος (Ag^+ ή Cl^-).

• Συνήθως η διαλυτότητα των αερίων στα υγρά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και αυξάνει με την αύξηση της πίεσης.



ΣΧΗΜΑ 3.19 Διαλυτότητες διαφόρων αλάτων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

Σχέση μεταξύ της διαλυτότητας (*s*) και του γινομένου διαλυτότητας (K_s)

Έστω s η διαλυτότητα δυσδιάλυτης ιοντικής ένωσης M_xA_ψ, τότε έχουμε:

	$M_xA_y\,(s) \rightleftharpoons$	$xM^{\Psi+}(aq)$ +	$yA^{X-}\,(aq)$
διαλύονται - παράγονται/ M	s	$x\,s$	$y\,s$
ισορροπία / M	ποσότητα στερεού	$x\,s$	$y\,s$

Συνεπώς, $K_s = [M^{y+}]^x\,[A^{x-}]^y = (xs)^x\,(ys)^y = x^x y^y\,s^{x+y}$

Δηλαδή,

$$K_s = x^x y^y\,s^{x+y}$$

Με βάση την παραπάνω σχέση μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαλυτότητα από την τιμή του K_s, και το αντίθετα το K_s, από τη διαλυτότητα

Παράδειγμα 3.19

Δίνεται ότι το γινόμενο διαλυτότητας του Ag_2CrO_4 είναι $K_s = 4 \cdot 10^{-12}$.

α. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 στο H_2O;

β. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα $AgNO_3$ 0,1 M;
γ. Ποια είναι η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1 M;
δ. Συγκρίνετε τις δύο τελευταίες διαλυτότητες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α. Πρώτα υπολογίζουμε τη διαλυτότητα (s) του Ag_2CrO_4 στο H_2O.

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

διαλύονται - παράγονται / M $\quad s \quad 2s \quad s$

$K_s = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s = 10^{-4}$ mol L^{-1}

δηλαδή η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 είναι 10^{-4} mol L^{-1}.

β. Έστω s_1 η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα 0,1 M $AgNO_3$. Στο διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι εξής διαστάσεις και διαλύσεις:

	$AgNO_3$ →	$Ag^+(aq)$ +	$NO_3^-(aq)$
διίστανται / M	0,1		
παράγονται		0,1	0,1
	$Ag_2CrO_4(s)$ ⇌	$2Ag^+(aq)$ +	$CrO_4^{2-}(aq)$
διαλύονται / M	s_1		
παράγονται		$2\,s_1$	s_1
ισορροπία / M		$0{,}1+2\,s_1$	s_1

Όμως, $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s$ ή $(0{,}1 + 2\,s_1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$
Θεωρούμε $0{,}1 + 2x \approx 0{,}1$, οπότε έχουμε: $(0{,}1)^2 \cdot s_1 = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s_1 = 4.10^{-10}$. Δηλαδή, η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα 0,1 M $AgNO_3$ είναι 4.10^{-10} M.

γ. Έστω s_2 mol /L η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 σε διάλυμα K_2CrO_4 0,1M. Στο διάλυμα αυτό έχουμε τις εξής διαστάσεις:

	K_2CrO_4 →	$2K^+(aq)$ +	$CrO_4^{2-}(aq)$
διίστανται/ M	0,1		
παράγονται		0,2	0,1
	$Ag_2CrO_4(s)$ ⇌	$2Ag^+(aq)$ +	$CrO_4^{2-}(aq)$
διαλύονται/ M παράγονται	s_2	$2\,s_2$	s_2
ισορροπία / M		$2\,s_2$	$(0{,}1+s_2)$

Αφού το διάλυμα θα είναι ***κορεσμένο*** σε Ag_2CrO_4, ισχύει:

$[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = K_s$ ή $(2\,s_2)^2 \cdot (0{,}1 + s_2) = 4 \cdot 10^{-12}$

Θεωρούμε $0{,}1 + s_2 \approx 0{,}1$ και έχουμε:

$(2\,s_2)^2 \cdot 0{,}1 = 4 \cdot 10^{-12}$ ή $s_2 = 10^{-5,5}$ M

δ. Βλέπουμε ότι με την παρουσία κοινού ιόντος Ag^+ ή CrO_4^{2-} η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 ελαττώνεται. Η επίδραση του κοινού ιόντος Ag^+ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του CrO_4^{2-}, γιατί είναι μεγαλύτερη η δύναμη στην οποία υψώνεται η $[Ag^+]$ από αυτήν που υψώνεται η $[CrO_4^{2-}]$ στην έκφραση της K_s. Με άλλα λόγια, ***προκαλείται μεγαλύτερη επίδραση από το κοινό ιόν που έχει μεγαλύτερο συντελεστή στην εξίσωση διάστασης.***

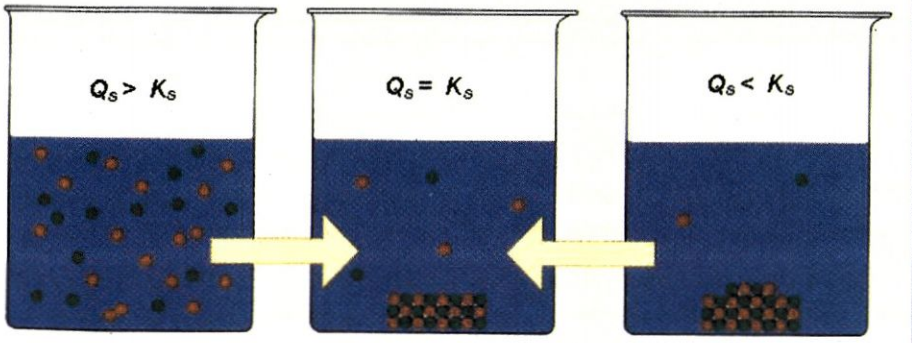
Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν προκύπτει ότι για να σχηματιστεί ένα ίζημα, είναι απαραίτητο να υπάρχουν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις των ιόντων τους στο διάλυμα. Θα πρέπει δηλαδή το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων τους αφού υψωθούν στην κατάλληλη δύναμη να υπερβαίνει τη τιμή της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας, K_s. Το γινόμενο αυτό ονομάζεται ***γινόμενο ιόντων*** και συμβολίζεται Q_s. Για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη της μορφής $M_\chi A_\psi$ έχουμε: $Q_s = [M^{\psi+}]^\chi [A^{\chi-}]^\psi$. Κριτήριο λοιπόν για την πρόβλεψη σχηματισμού ή μη ιζήματος, είναι η σύγκριση του γινομένου των ιόντων Q_s που υπάρχουν μια δεδομένη στιγμή στο διάλυμα, με την τιμή K_s. Δηλαδή:

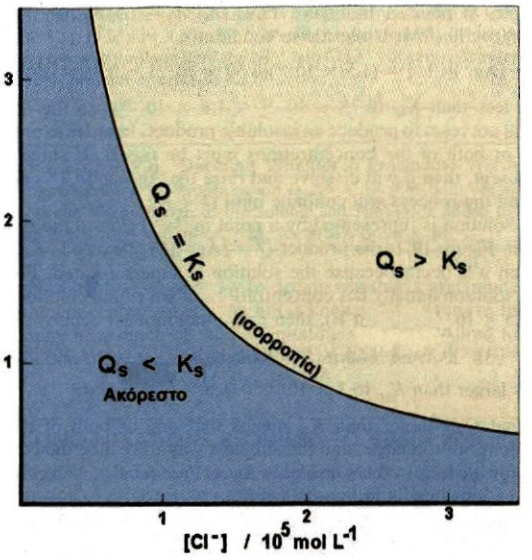
$Q_s < K_s$: ακόρεστο διάλυμα και αν υπάρχει ίζημα αυτό διαλύεται.

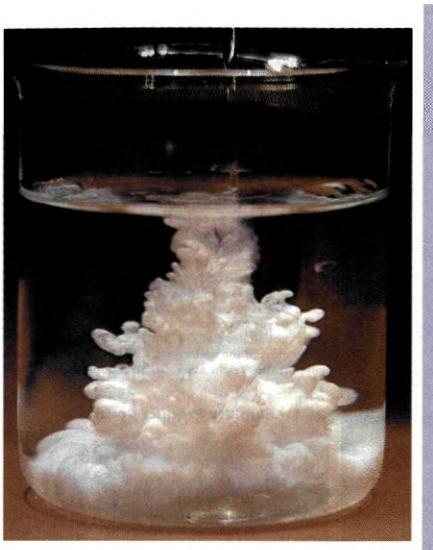
$Q_s = K_s$: κορεσμένο διάλυμα, χωρίς να σχηματίζεται ίζημα.

$Q_s > K_s$: σχηματίζεται ίζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q'_s = K_s$.

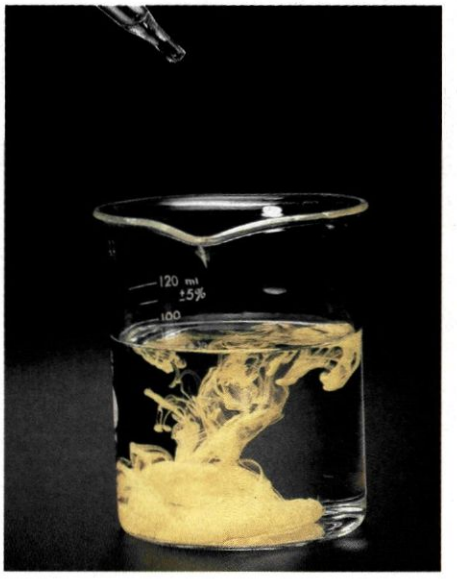


ΣΧΗΜΑ 3.20 Ανάλογα με την τιμή που έχει το Q_s μια δεδομένη στιγμή σε σχέση με το K_s έχουμε, είτε καταβύθιση (αριστερό δοχείο), είτε διάλυση του δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη (δεξιό δοχείο), ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία που εικονίζεται στο μεσαίο δοχείο.





ΣΧΗΜΑ 3.21 α. Διαγραμματική απεικόνιση των συνθηκών κάτω από τις οποίες σχηματίζεται ίζημα AgCl β. σχηματισμός ιζήματος AgCl κατά την ανάμιξη διαλύματος $AgNO_3$ με διάλυμα NaCl



ΣΧΗΜΑ 3.22 Σχηματισμός ιζήματος PbI_2 κατά την ανάμιξη διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ με διάλυμα KI.

Παράδειγμα 3.20

Σε διάλυμα $MgCl_2$ 0,01 M προσθέτουμε καθαρό NaOH. Αν $K_{s\,Mg(OH)_2} = 9 \cdot 10^{-12}$, να βρεθούν:

α. η μέγιστη επιτρεπτή $[OH^-]$ για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$,

β. η ελάχιστη επιτρεπτή $[OH^-]$ για να καταβυθιστεί $Mg(OH)_2$.

ΛΥΣΗ

Κατά την προσθήκη καθαρού NaOH στο διάλυμα δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Στο νέο διάλυμα η συγκέντρωση του $MgCl_2$ παραμένει 0,01 M, ενώ η συγκέντρωση του NaOH έστω ότι είναι x M.

Προφανώς μετά από πλήρη διάσταση του $MgCl_2$ και του NaOH έχουμε: $[Mg^{2+}] = 0{,}01$ M και $[OH^-] = x$ M.

α. Για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ πρέπει:

$Q_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 \leq K_s$ ή $0{,}01 \cdot x^2 \leq 9 \cdot 10^{-12}$ ή $x \leq 3 \cdot 10^{-5}$

άρα: $[OH^-]_{max} = 3 \cdot 10^{-5}$ M

β. Για να καταβυθιστεί $Mg(OH)_2$ πρέπει:

$Q_s = [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2 > K_s$ ή $0{,}01 \cdot x^2 > 9 \cdot 10^{-12}$ ή $x > 3 \cdot 10^{-5}$

Δηλαδή για να σχηματιστεί ίζημα πρέπει η συγκέντρωση OH^- να είναι λίγο μεγαλύτερη από $3 \cdot 10^{-5}$ M.

Εφαρμογή

Σε διάλυμα $Ca(NO_3)_2$ 0,01 M όγκου 1 L, προσθέτουμε καθαρό NaF. Να βρεθούν:

α. η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2,

β. η ελάχιστη επιτρεπτή ποσότητα NaF για να καταβυθιστεί CaF_2.

Δίνεται $K_{s\,CaF_2} = 4 \cdot 10^{-12}$.

$2\ 10^{-5}$ mol NaF

Παράδειγμα 3.21

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος $AgNO_3$ 10^{-4} M με 2 L διαλύματος NaCl $4 \cdot 10^{-5}$ M. Να προβλέψετε αν θα σχηματιστεί ίζημα AgCl και αν ναι, πόσα mol AgCl καταβυθίζονται; Δίνεται $K_{s\,AgCl} = 10^{-10}$.

ΛΥΣΗ

Τη στιγμή της ανάμιξης οι συγκεντρώσεις των δύο αλάτων στο διάλυμα είναι:

$AgNO_3$: 5.10^{-5} M και NaCl : $2 \cdot 10^{-5}$ M.

Τα άλατα διίστανται πλήρως και δίνουν: $[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ M και $[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-5}$ M. Τη στιγμή της ανάμιξης:

$Q_s = [Ag^+][Cl^-] = 5 \cdot 10^{-5} \times 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-9} > K_s$

Συνεπώς, μετά την ανάμιξη θα καταβυθιστεί ποσότητα AgCl μέχρις ότου το Q_s γίνει $Q'_s = K_s$.

	Ag^+ +	Cl^- ⇌	$AgCl_{(s)}$
αρχικά / M	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-
καταβυθίζονται σχηματίζονται / M	x	x	x
ισορροπία / M	$(5 \cdot 10^{-5} - x)$	$(2 \cdot 10^{-5} - x)$	x

Στην ισορροπία:

$[Ag^+][Cl^-] = K_s$ ή $(5 \cdot 10^{-5} - x)\,(2 \cdot 10^{-5} - x) = 10^{-10}$ ή $x_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ και $x_2 = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$),

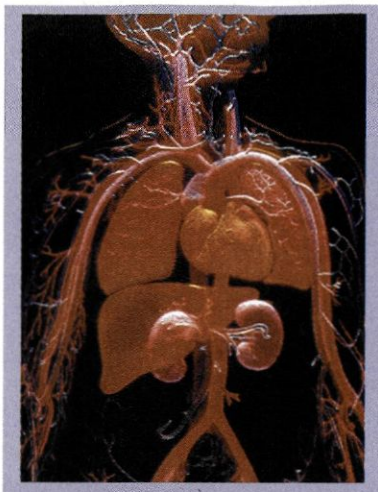
πρέπει: $0 < x < 2 \cdot 10^{-5}$ και η δεκτή ρίζα είναι $x_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ και αφού το διάλυμα έχει όγκο 4 L η ποσότητα του AgCl που θα καταβυθιστεί είναι $4 \cdot 1{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol $= 6{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol.

Εφαρμογή

Αναμειγνύονται 2 L διαλύματος $BaCl_2$ 0,01 M με 8 L διαλύματος $Na_2SO_4 10^{-5}$ M. Πόσα mol ιζήματος θα σχηματιστούν;

Δίνεται $K_{s\,BaSO_4} = 10^{-10}$

$7{,}95\ 10^{-7}$ mol $BaSO_4$



Γνωρίζεις ότι.....

Ρυθμιστικά διαλύματα στο αίμα μας

Η παρουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων στο αίμα, καθώς και σε άλλα υγρά του οργανισμού μας, έχει θεμελιώδη σημασία. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί οι διάφορες βιολογικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στον οργανισμό μας, γίνονται παρουσία ενζύμων, που ως γνωστό η δράση τους επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Η κανονική τιμή του pH του πλάσματος του αίματος του ανθρώπου είναι μεταξύ 7,35 –7,45. Μικρές αλλαγές στην τιμή του pH της τάξεως του δέκατου της μονάδος μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές ασθένειες ή ακόμα το θάνατο.

Οξέωση έχουμε όταν η τιμή του pH πέσει κάτω από την κανονική τιμή π.χ. γίνει 7,2. Αυτό μπορεί να προέλθει από καρδιακή ή νεφρική ανεπάρκεια, από παρατεταμένη διάρροια ή ακόμα από εξαντλητική γυμναστική κλπ. Συνέπεια αυτού είναι ο ασθενής να περιέλθει σε κωματώδη κατάσταση. Με άλλα λόγια αυτή η ελάχιστη μεταβολή στο pH, που αντιστοιχεί σε αύξηση της $[H_3O^+]$ της τάξεως του $4\ 10^{-8}$ M, μπορεί να φέρει ένα υγιή άνθρωπο κοντά στο θάνατο.

Αλκάλωση έχουμε όταν το pH του αίματος υπερβεί την τιμή 7,6 και αυτό συνοδεύεται με μυϊκή ακαμψία. Αξίζει να σημειώσουμε ότι οι ορειβάτες που σκαρφαλώνουν σε μεγάλα ύψη, π.χ. στην κορυφή του Έβερεστ (8848 m), παρουσιάζουν υψηλές τιμές pH στο αίμα τους π.χ. 7,7-7,8, λόγω της ταχύπνοιας που παρουσιάζουν εξ αιτίας της πολύ χαμηλής πίεσης του οξυγόνου.

Το πλάσμα του αίματος διατηρείται σε σχεδόν σταθερή τιμή pH με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων, όπως ανθρακικών, φωσφορικών αλάτων και πρωτεϊνών. Απ΄ αυτά ίσως σημαντικότερο είναι το σύστημα H_2CO_3 / HCO_3^- , του οποίου η ρυθμιστική δράση στηρίζεται στην ισορροπία:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$$

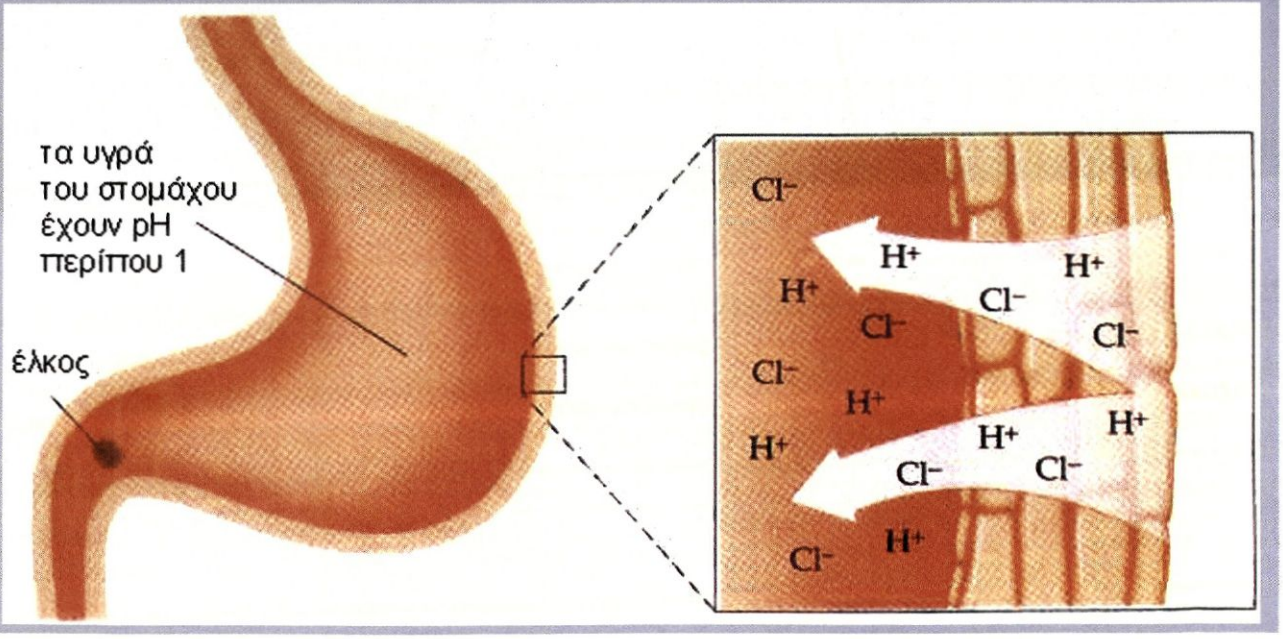
Το CO_2 εισέρχεται στο αίμα, σε μορφή H_2CO_3, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας αναπνοής (το CO_2 ανταλλάσσεται με το O_2 στους πνεύμονες). Η περιεκτικότητα του αίματος σε H_2CO_3 καθορίζεται από το ποσό του CO_2 που εκπνέουμε, το οποίο συσχετίζεται με την ταχύτητα και το βάθος εισπνοής. Η κανονική γραμμομοριακή σχέση HCO_3^- / H_2CO_3 στο αίμα είναι 20/1. Αν η συγκέντρωση του HCO_3^- αυξηθεί σε σχέση με αυτή του H_2CO_3, τότε το pH του αίματος αυξάνεται (αλκάλωση). Αν η συγκέντρωση του H_2CO_3 αυξηθεί σε σχέση με αυτή του HCO_3^-, τότε το pH του αίματος μειώνεται (οξέωση).

Για να αντιληφθείτε την υψηλή ρυθμιστική ικανότητα του αίματος, ας υποθέσουμε ότι προσθέτουμε 0,01 mol HCl σε 1 L αίματος. Τότε, το pH του αίματος μεταβάλλεται από 7,4 σε 7,2. Αν κάνουμε το ίδιο πείραμα, προσθέτοντας 0,01 mol HCl σε 1 L αλατόνερου (που είναι ισοτονικό προς το αίμα), το pH θα μεταβληθεί από 7,0 σε 2,0.

Η αιμογλοβίνη που υπάρχει στα ερυθρά αιμοσφαίρια, που εικονίζονται παραπάνω, μεταφέρει το οξυγόνο στους ιστούς. Η ισορροπία κλειδί γι' αυτή τη δράση είναι: $HHb + O_2 \rightleftharpoons H^+ + HbO_2^-$. Δηλαδή η θεμελιώδης αυτή δράση ελέγχεται από το pH. Σε όξινο περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δε μπορεί να συγκρατήσει σταθερά το O_2, ενώ σε βασικό περιβάλλον η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά, πράγμα που σημαίνει ότι η αιμογλοβίνη δεν αφήνει εύκολα το O_2 στους ιστούς.

Οξέα στο στομάχι μας

Το pH στο στομάχι μας είναι περίπου 1 και οφείλεται στην παρουσία υδροχλωρικού οξέος, που εκκρίνεται από τα τοιχώματα του στομάχου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτή η συγκέντρωση του οξέος είναι ικανή να διαλύσει ακόμα και ένα κομμάτι μέταλλο π.χ.Zn. Σε μερικούς ανθρώπους η ποσότητα του οξέος που εκκρίνεται στο στομάχι είναι περισσότερη από ότι χρειάζεται για τη χώνευση των τροφών, με αποτέλεσμα να προκαλούνται στομαχικές διαταραχές. Για την καταπολέμηση αυτού χρησιμοποιούνται οι λεγόμενες αντιόξινες ουσίες (antacids), δηλαδή βάσεις, όπως η σόδα - $NaHCO_3$, το γάλα της μαγνησίας - $Mg(OH)_2$ κλπ., τα οποία εξουδετερώνουν την περίσσεια του οξέος.



Ανακεφαλαίωση

1. Διάσταση ιοντικής ηλεκτρολυτικής ένωσης είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η ηλεκτρολυτική διάσταση επιτυγχάνεται συνήθως με διάλυση στο H_2O π.χ. $NaCl(s) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$.

Ιοντισμός ομοιοπολικής ένωσης σε υδατικό διάλυμα ονομάζεται η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του νερού προς σχηματισμό ιόντων. Αν η ένωση δίνει πρωτόνιο στο H_2O ονομάζεται οξύ (θεωρία Brönsted - Lowry). Για παράδειγμα το HCl είναι οξύ επειδή $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$. Αν η ένωση δέχεται πρωτόνιο από το H_2O ονομάζεται βάση. Για παράδειγμα η NH_3 είναι βάση, επειδή $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.

2. Ένα οξύ που ιοντίζεται πλήρως ($\alpha = 1$) στο H_2O λέγεται ισχυρό, ενώ ένα οξύ που ιοντίζεται μερικώς ($\alpha < 1$) λέγεται ασθενές. Τα αντίστοιχα ισχύουν για τις βάσεις.

3. Γενικώς ισχύει $\underset{\text{οξύ}}{HA} \rightarrow \underset{\text{πρωτόνιο}}{H^+} + \underset{\text{βάση}}{A^-}$. Η βάση A^- ονομάζεται συζυγής του οξέος HA και το ζεύγος HA / A^- ονομάζεται συζυγές ζεύγος.

4. Σε κάθε υδατικό διάλυμα στους 25 °C έχουμε: $[H_3O^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$.

5. Ορίζουμε $pH = -\log[H_3O^+]$ και $pOH = -\log[OH^-]$

6. Σε όξινα υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH < 7 < pOH$
Σε βασικά υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH > 7 > pOH$
Σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα έχουμε: $pH = 7 = pOH$

7. Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA είναι: $K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$

8. Η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B είναι: $K_b = \dfrac{[HB^+][OH^-]}{[B]}$

9. Ο νόμος αραίωσης του Ostwald είναι: $K_a = \dfrac{a^2c}{1-a}$. Αν $a \leq 0{,}1$ τότε $K_a = a^2c$

10. Η σχέση που συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA και την K_b της συζυγούς του βάσης A^- είναι: $K_{HA} \cdot K_{A^-} = K_w$

11. Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το A^-, τότε η συγκέντρωση ισορροπίας του A^- που ικανοποιεί όλες τις ισορροπίες είναι μία και μόνη.

12. Σε ένα διάλυμα που περιέχει ασθενές οξύ HA $c_{οξ}$ M και τη συζυγή του βάση π.χ. NaA $c_{βασ}$ M, μετά από τις σχετικές προσεγγίσεις, ισχύει: $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{οξ}}{c_{βασ}}$

Αντίστοιχη σχέση ισχύει για διάλυμα ασθενούς βάσης BOH και του συζυγούς οξέος της π.χ. BCl: $[OH^-] = K_b \dfrac{c_{βασ}}{c_{οξ}}$

13. Ρυθμιστικά ονομάζονται τα διαλύματα των οποίων το pH μένει περίπου σταθερό, όταν προστεθεί σε αυτά μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Τα διαλύματα αυτά διατηρούν σταθερό το pH και κατά την αραίωση τους σε κάποια όρια. Στα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η εξίσωση των Henderson και Hasselbalch: $pH = pK_a + \log \dfrac{c_{βάσης}}{c_{οξέος}}$

14. Δείκτες οξέων - βάσεων (πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

15. Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης, που χρειάζεται για την πλήρη αντίδραση με την ουσία.

16. Σταθερά γινομένου διαλυτότητας ή γινόμενο διαλυτότητας (K_s) για ένα δυσδιάλυτο ηλεκτρολύτη π.χ. το $Ca_3(PO_4)_2$ είναι η τιμή του γινομένου $[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$ σε κορεσμένο διάλυμα του.

17. Διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη και καθορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η συγκέντρωση της ουσίας σε mol/L στο αντίστοιχο κορεσμένο διάλυμα.

18. Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος:
Αν $Q_s < K_s$ το διάλυμα είναι ακόρεστο.
Αν $Q_s = K_s$ το διάλυμα είναι κορεσμένο, χωρίς να σχηματίζεται ίζημα
Αν $Q_s > K_s$ τότε σχηματίζεται ίζημα μέχρις ότου το Q_s μεταβληθεί σε $Q_s' = K_s$

Λέξεις - κλειδιά

Διάσταση
Ιοντισμός
Οξύ - βάση
Brönsted - Lowry
Συζυγές οξύ
Συζυγής βάση
Συζυγές ζεύγος
pH
Σταθερά ιοντισμού
Βαθμός ιοντισμού
Νόμος του Ostwald
Κοινό ιόν
Ρυθμιστικό διάλυμα
Δείκτης
Ογκομέτρηση
Γινόμενο διαλυτότητας
Διαλυτότητα
Κορεσμένο διάλυμα
Ακόρεστο διάλυμα

Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Πώς γίνεται η διάλυση μιας ιοντικής ένωσης π.χ. NaCl στο νερό;

2. Τι ονομάζεται οξύ και τι βάση σύμφωνα με τη θεωρία των Brönsted-Lowry;

3. Πώς γίνεται η διάλυση του HF στο νερό;

4. Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της NH_3 στο νερό;

5. Πότε ένα οξύ χαρακτηρίζεται ασθενές σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρό; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.

6. Πότε μια βάση χαρακτηρίζεται ασθενής σε υδατικό διάλυμα και πότε ισχυρή; Να δώσετε σχετικά παραδείγματα.

7. Πώς ορίζονται το pH και το pOH;

8. Ποια σχέση ισχύει μεταξύ pH και pOH στους 25 °C;
i. σε ουδέτερα διαλύματα, ii. σε όξινα διαλύματα, iii. σε βασικά διαλύματα;

9. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς οξέος HA σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;

10. Πώς ορίζεται η σταθερά ιοντισμού ασθενούς βάσης B σε υδατικό διάλυμα και από τι εξαρτάται;

11. Ποιος είναι ο νόμος αραίωσης του Ostwald;

12. Ποια σχέση συνδέει την K_a ασθενούς οξέος HA με την K_b της συζυγούς βάσης (A^-);

13. Τι είναι ρυθμιστικά διαλύματα;

14. Τι ονομάζονται πρωτολυτικοί δείκτες και που χρησιμοποιούνται;

15. Τι ονομάζεται διαλυτότητα μιας ουσίας σε ένα διαλύτη;

16. Πώς ορίζεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_s) ενός δυσδιάλυτου ισχυρού ηλεκτρολύτη π.χ. $Ca_3(PO_4)_2$;

Ασκήσεις - Προβλήματα

α. Υδατικά διαλύματα ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων.

17. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας χωρίς την παρουσία …… και δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο ……χαρακτήρας χωρίς την παρουσία οξέος.

β. Οξύ είναι η ουσία που μπορεί να ..... ένα ή περισσότερα πρωτόνια. Βάση είναι η ουσία που μπορεί να ..... ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

γ. Η βάση A^- λέγεται ..... του οξέος HA.

Το οξύ HB^+ λέγεται ..... της βάσης B.

Το ζεύγος HA και A^- ονομάζεται .....ζεύγος.

Το ζεύγος HF και ..... ονομάζεται συζυγές ζεύγος.

18. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Το συζυγές οξύ της NH_3 είναι το NH_4^+.

β. Η συζυγής βάση του H_2O είναι το H_3O^+.

γ. Σε κάθε υδατικό διάλυμα και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ισχύει η σχέση $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

δ. Στα υδατικά διαλύματα οξέων: $[H_3O^+] > [OH^-]$

ε. Στα υδατικά διαλύματα βάσεων: $[H_3O^+] < [OH^-]$

* **19.** Για κάθε μία από τις ακόλουθες χημικές εξισώσεις και για την κατεύθυνση που δείχνει το βέλος, να σημειώσετε ποια ουσία δρα ως οξύ και ποια είναι η συζυγής βάση της.

α. $2H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$

β. $H_2O + CO_3^= \longrightarrow OH^- + HCO_3^-$

γ. $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \longrightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$

δ. $NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$

20. Να υπολογίσετε το pH στα παρακάτω διαλύματα:

α. HCl 0,01 M

β. 10 L διαλύματος που περιέχει 0,1 mol HNO_3

γ. 10 L διαλύματος HNO_3 0,1 M

δ. 100 mL διαλύματος που περιέχει 0,001 mol NaOH

ε. 100 mL διαλύματος NaOH 10^{-3} M.

α. 2, β. 2, γ. 1, δ. 12, ε. 11

21. Σε διάλυμα HCl με pH = 2 προσθέτουμε νερό και παίρνουμε αραιωμένο διάλυμα το οποίο έχει pH:

α. 1,5 β. 12 γ. 2,5 δ. 7

22. Σε διάλυμα NaOH με pH =13 προσθέτουμε νερό και παίρνουμε αραιωμένο διάλυμα, το οποίο έχει pH:

α. 1 β. 12,2 γ. 7 δ. 13,5

23. Σε διάλυμα HNO_3 0,001 M προσθέτουμε καθαρό HNO_3 και παίρνουμε διάλυμα, το οποίο έχει όγκο ίσο με τον αρχικό όγκο και pH:

α. 3,5 β. 7 γ. 6 δ. 2,3

24. Ποια είναι η Molarity διαλύματος NaOH με pH = 12;

0,01 M

* **25.** Ποια είναι η συγκέντρωση H_3O^+ διαλύματος HCl 10^{-7} M;

$1,6 \cdot 10^{-7}$ M

26. Σε κάθε διάλυμα που αναφέρεται στην πρώτη στήλη (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	13
HBr 10^{-4} M	4
NaOH 0,1 M	11
KOH 10^{-3} M	2

* **27.** Το pH διαλύματος NaOH 10^{-8} M έχει μία από τις επόμενες τιμές:
α. pH=6 β. pH=8 γ. pH=7,02 δ. pH=14
Να διαλέξετε τη σωστή απάντηση.

28. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 0,08 g NaOH και παίρνουμε 200 mL διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος; pH = 12

29. Σε 2 L διαλύματος HNO_3, που έχει pH = 1 προσθέτουμε 198 L H_2O και παίρνουμε 200 L διαλύματος. Ποιο είναι το pH του διαλύματος; pH = 3

30. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες για ένα διάλυμα ισχυρού οξέος HA 1 M;
α. $[A^-] > [H_3O^+]$
β. το pH του διαλύματος είναι 0
γ. $[H_3O^+] = 1$ M
δ. $[H_3O^+] + [A^-] = 1$ M

31. Σε κάποιο υδατικό διάλυμα έχουμε $[H_3O^+] = 100[OH^-]$. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος. pH = 6

* **32.** α. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl 1 M με διάλυμα HCl 3 M, για να πάρουμε διάλυμα HCl 2 M;
β. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα HCl με pH = 1 και διάλυμα HCl με pH = 3, για να πάρουμε διάλυμα με pH = 2; α. 1:1, β. 1:10

33. Σε υδατικό διάλυμα ισχύει $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ M. Το pH του διαλύματος είναι:
α. 9,7 β. 8,5 γ. 5,5 δ. 4,3

34. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 50 mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά δύο μονάδες. 4950 mL

35. x L αερίου HCl (μετρημένα σε STP) διαλύονται σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 500 mL. 10 mL από το διάλυμα αυτό αραιώνεται με νερό σε όγκο 100 mL. Το τελικό διάλυμα έχει pH = 1. Ποια είναι η τιμή του x; 11,2 L

36. 0,12 g Ca προστίθενται σε 600 mL H_2O. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος; Θεωρούμε ότι ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 600 mL. (Υπόδειξη: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$).

pH = 12

β. Ασθενή Οξέα - Ασθενείς Βάσεις

37. Σε κάθε διάλυμα της πρώτης στήλης (I) να αντιστοιχίσετε το pH του που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
HCl 10^{-2} M	3
HA 0,1 M (α = 0,01)	2
NaOH 10^{-2} M	11
NH_3 0,1 M (α = 0,01)	12

38. Ποιο είναι το πιθανό pH διαλύματος ασθενούς οξέος HA 10^{-2} M;
α. 1 β. 2 γ. 4 δ. 8

39. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M αραιώνεται με νερό. Να εξηγήσετε ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και να τις χαρακτηρίσετε με Σ και ποιες είναι λανθασμένες και να τις χαρακτηρίσετε με Λ (η θερμοκρασία παραμένει σταθερή).
α. Ο βαθμός ιοντισμού του HA στα δύο διαλύματα είναι ο ίδιος.
β. Το pH του διαλύματος αυξάνεται με την αραίωση.
γ. Στο αραιωμένο διάλυμα $[OH^-]$ είναι μεγαλύτερη από την $[H_3O^+]$.
δ. Κατά την αραίωση η K_a του οξέος παραμένει σταθερή.

40. Διαθέτουμε διάλυμα ασθενούς οξέος HA 1M με $K_a = 10^{-6}$.
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
β. Σε 10 mL του διαλύματος προσθέτουμε 990 mL H_2O και παίρνουμε 1000 ml διαλύματος . Ποιο είναι το pH του αραιωμένου διαλύματος ;
γ. Ποιος είναι ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1:\alpha_2$ του οξέος στα δύο διαλύματα;

α. 3, β. 4, γ. 1:10

41. Το pH διαλύματος NH_3 είναι 11. Ποια είναι η w/v περιεκτικότητα του διαλύματος της NH_3 και ποιος ο βαθμός ιονισμού της NH_3;
Δίνεται η σταθερά ιοντισμού της NH_3: $K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

0,17% w/v, $\alpha = 10^{-2}$

42. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.
α. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος HA σε σταθερή θερμοκρασία ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ……, ενώ η σταθερά ιοντισμού …… ……..
β. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ασθενούς βάσης BOH σε σταθερή θερμοκρασία ο βαθμός ιοντισμού της βάσης …….. και το pH του διαλύματος …….

43. Ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ σε διάλυμα 1 Μ και στους 25 °C είναι 1%. Ποια είναι η σταθερά ιονισμού K_a του ΗΑ στους 25 °C;

$K_a = 10^{-4}$

44. Ποιες από τις επόμενες διαπιστώσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες για ένα διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 0,1 Μ;

α. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με 1.

β. $[H_3O^+] >> [A^-]$

γ. $[H_3O^+] = [A^-]$

δ. Το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 1.

ε. Το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 1.

45. Πόσα λίτρα νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 3 L διαλύματος οξέος ΗΑ 0,1 Μ για να μεταβληθεί το pH του αρχικού διαλύματος κατά 1 μονάδα; Δίνεται $K_a = 10^{-7}$.

297 L

46. Σε 25 mL διαλύματος ασθενούς μονόξινης βάσης Β 1 Μ με $K_b = 10^{-6}$ προσθέτουμε 75 mL H_2O και παίρνουμε 100 mL διαλύματος. Ποιος ο λόγος των βαθμών ιοντισμού $\alpha_1:\alpha_2$ της Β στα δύο διαλύματα;

$\alpha_1/\alpha_2 = 1/2$

47. Πόσα mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 Μ περιέχουν την ίδια ποσότητα κατιόντων H_3O^+ με αυτή που περιέχουν 10 mL διαλύματος HCl 0,05 Μ; Δίνεται: $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

500 mL

48. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Αν ένα ασθενές οξύ ΗΑ σε διάλυμα 10^{-2} Μ έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha_1 = 10^{-2}$ και ένα άλλο οξύ ΗΒ σε διάλυμα 1 Μ έχει βαθμό ιονισμού $\alpha_2 = 5 \cdot 10^{-3}$, τότε το οξύ ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ γιατί $\alpha_1 > \alpha_2$.

β. Αν η K_a ασθενούς οξέος ΗΑ είναι μεγαλύτερη από την K_a' ασθενούς οξέος ΗΒ σε θ = 25 °C, τότε το οξύ ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ.

γ. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ισχυρού οξέος π.χ. HCl 1 Μ (α = 1) ο βαθμός ιοντισμού του οξέος μεταβάλλεται.

δ. Κατά την αραίωση υδατικού διαλύματος ασθενούς οξέος π.χ. HF 1 Μ ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται.

* **49.** Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα HCOOH του οποίου το pH να είναι μεγαλύτερο του 2. Ποια είναι η μεγαλύτερη δυνατή μάζα HCOOH που μπορούμε να προσθέσουμε σε 200 mL νερού θεωρώντας ότι με την προσθήκη του HCOOH δε μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος; Δίνεται $K_a = 10^{-4}$.

9,2 g

* **50.** Δύο υδατικά διαλύματα μονόξινων βάσεων Β και Γ έχουν την ίδια συγκέντρωση.

α. Αν το διάλυμα της Β έχει μικρότερο pH από το διάλυμα της Γ, ποια από τις δύο βάσεις είναι ισχυρότερη;

β. Αν έχουμε ίσους όγκους από τα διαλύματα των βάσεων, ποιο διάλυμα βάσης χρειάζεται περισσότερο οξύ για να εξουδετερωθεί;

Γ, ίδια

51. Ο βαθμός ιοντισμού οξέος ΗΑ είναι ίσος με 2%., ενώ ο βαθμός ιοντισμού οξέος ΗΒ είναι ίσος με 4%. Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο, το ΗΑ ή το ΗΒ;

* **52.** Σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH 0,1 M ο βαθμός ιοντισμού του οξικού οξέος είναι 1%. Η συγκέντρωση $[H_3O^+]$ σε υδατικό διάλυμα HCOOH 1 M είναι 10^{-2} M. Ποιο από τα δύο οξέα είναι πιο ισχυρό αν οι μετρήσεις έγιναν στην ίδια θερμοκρασία;

Το HCOOH

53. Έχουμε 5 L διαλύματος NaCl 0,1 M. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

pH = 7

54. Ποιο είναι το pH διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,1 M; Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

pH = 5

55. Σε 200 mL H_2O προσθέτουμε 1,36 g HCOONa . Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνονται $K_{a\ HCOOH} = 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

pH = 8,5

* **56.** Σε 10 L διαλύματος CH_3COONa 1 M με pH=10 προσθέτουμε 90 L H_2O . Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει;

pH=9,5

57. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I) με το pH των διαλυμάτων που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (II). Το ΗΑ είναι ασθενές οξύ.

I	II
HCl	13
HA	3
NaA	1
NaOH	9

β. Να βρείτε την K_a του ΗΑ, αν $K_w=10^{-14}$.

β. $K_a=10^{-5}$

γ. Επίδραση κοινού ιόντος

58. Να συμπληρώσετε τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις.

α. Κατά την προσθήκη NaF σε διάλυμα HF 0,1 M, χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος και η θερμοκρασία, η αρχική συγκέντρωση του ασθενούς οξέος HF παραμένει ……, ο βαθμός ιοντισμού του HF …… λόγω προσθήκης …….. ιόντος και η K_a του HF …… …… .

β. Αν σε διάλυμα ισχυρού οξέος, π.χ. HCl προσθέσουμε άλας αυτού, π.χ. NaCl, τότε ο βαθμός ιοντισμού του HCl …… …….. .

59. Να βρείτε το βαθμό ιοντισμού του CH_3COOH στα ακόλουθα δύο διαλύματα και να συγκρίνετε τα αποτελέσματα.
α. CH_3COOH 0,1 M
β. CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M
Δίνεται $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

α. 1%, β. 0,01%

60. Να αντιστοιχίσετε τους βαθμούς ιοντισμού των οξέων που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη με τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη.

I	II
HCl 0,1 M	10^{-2}
HA 0,1 M	1
HCl 0,1 M και NaCl 0,1 M	1
HA 0,1 M και NaA 0,1 M	10^{-4}

61. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 και ποιο το pH του διαλύματος που περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M;
Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

α=10^{-4}, pH=9

62. Σε 400 mL διαλύματος CH_3COOH 6 % w/v προσθέτουμε 0,82 g CH_3COONa και παίρνουμε 400 mL διαλύματος (Α). Ποιος είναι ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα Α; Δίνεται $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

α=$4 \cdot 10^{-4}$

* **63.** Σε 4 L διαλύματος NH_3 0,1 M όπου ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι 1% προσθέτουμε 6 L διαλύματος NH_4Cl 0,05 M και παίρνουμε 10 L διαλύματος (Δ). Ποια είναι η τιμή της K_b της NH_3 και ποια η $[OH^-]$ στο διάλυμα (Δ). Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

$[OH^-]=1,33 \cdot 10^{-5}$

* **64.** α. Η ασπιρίνη είναι ένα ασθενές οργανικό μονοπρωτικό οξύ, έστω HA, το οποίο ονομάζεται ακετυλοσαλικυλικό οξύ και έχει $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$. Να βρείτε τον βαθμό ιοντισμού της ασπιρίνης σε διάλυμα 0,3 M.
β. Σε οργανισμό του οποίου το γαστρικό υγρό έχει pH = 1, χορηγούμε ασπιρίνη με αποτέλεσμα η ασπιρίνη να έχει στο γαστρικό υγρό συγκέντρωση 0,3 M. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της ασπιρίνης στο γαστρικό υγρό και να συγκριθεί με τον αντίστοιχο του πρώτου διαλύματος.

α. $3,16 \cdot 10^{-2}$, β. $3 \cdot 10^{-3}$

65. Το HCl ως γνωστόν θεωρείται ότι ιοντίζεται πλήρως (α=1), το H_2SO_4 είναι διπρωτικό οξύ και ιοντίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο ιοντίζεται πλήρως ($\alpha_1 = 1$) και στο δεύτερο έχει $K_{a\,2} = 1,3\ 10^{-2}$.
Να συγκρίνετε το pH διαλύματος HCl 0,1 M και διαλύματος H_2SO_4 0,1 M.

66. Αναμειγνύουμε 200 mL διαλύματος HCl 0,1 M με 300 mL διαλύματος KOH 0,28% w/v. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

pH=2

67. Πόσα γραμμάρια HCl πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH με pH = 13 για να μεταβληθεί το pH κατά μια μονάδα;(Θεωρούμε ότι το τελικό διάλυμα έχει όγκο 2 L).

6,57 g

68. Πόσα mL διαλύματος HNO_3 0,63% w/v πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NaOH που έχει pH = 12 για να πάρουμε διάλυμα που να έχει pH = 3;

222,22 mL

* **69.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε ένα διάλυμα HCl που έχει pH=2 με ένα διάλυμα KOH που έχει pH = 13, ώστε να πάρουμε διάλυμα με pH=11;

9:1

70. Σε 100 mL διαλύματος HCl 0,1 M (A) προσθέτουμε 200 mL διαλύματος NH_3 0,1 M (B) και παίρνουμε 300 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH των διαλυμάτων A, B, Γ; Δίνονται $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

1, 11, 9

71. Από ένα διάλυμα CH_3COOH 0,5 M θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα (A) 0,1 M σε CH_3COOH που να έχει όγκο 100 mL.
α. Πόσα mL από το αρχικό διάλυμα θα χρησιμοποιήσουμε;
β. Προσθέτουμε στα 100 mL του (A) 50 mL διαλύματος CH_3COONa 0,2 M και παίρνουμε διάλυμα (B). Ποιο το pH του (B);
γ. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του (A) για να πάρουμε διάλυμα (Γ) με pH = 5;
Δίνεται: $K_a = 10^{-5}$.

α. 20 mL, β. pH=5 γ. 50 mL

****72.** Δίνεται διάλυμα NH_3 0,1 M (A).
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος (A);
β. Σε 110 mL του διαλύματος (A) πόσα mol HCl πρέπει να προσθέσουμε για να μεταβληθεί το pH κατά μία μονάδα;
Δίνονται: $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

α. 11 β. 0,001 mol

73. Ποιο από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα βρίσκεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε αραιό διάλυμα H_2SO_4; ($\alpha_1 = 1$, $K_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$)
α. H_2SO_4 β. HSO_4^- γ. SO_4^{2-} δ. H_3O^+

****74.** Να βρείτε την $[H_3O^+]$ σε διάλυμα που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,05 M με $K_{a\,HA} = 4 \cdot 10^{-5}$ και HB 0,1 M με $K_{a\,HB} = 10^{-5}$.

$1{,}73 \cdot 10^{-3}$

****75.** Δίνεται διάλυμα Δ που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,1 M και HB 0,1 M. Το pH του Δ είναι ίσο με 1.
α. Ποια είναι η $K_{a\,HB}$, αν $K_{a\,HA} = 0{,}2$ και $K_w = 10^{-14}$.
β. Ποιο από τα δύο οξέα HA και HB είναι ισχυρότερο;

α. K_{a_2}=0,05, β. Το HA

δ. Ρυθμιστικά διαλύματα

76. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Ένα διάλυμα που περιέχει ένα ασθενές οξύ ΗΑ 0,1 Μ και άλας που δίνει κοινό ιόν με το οξύ 0,2 Μ είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
β. Το διάλυμα που περιέχει NaF και KF είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
γ. Το διάλυμα που περιέχει NH_3 0,1 Μ και NH_4Cl 0,2 Μ είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
δ. Το διάλυμα που περιέχει NH_4Cl 0,1 Μ και NaCl 0,2 Μ είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

77. Ποια από τα παρακάτω διαλύματα είναι ρυθμιστικά;
α. HCN 0,1 Μ - NaCN 0,2 Μ
β. NH_3 0,1 Μ - NH_4Cl 0,3 Μ
γ. NH_4Cl 0,1 Μ - HCl 0,2 Μ
δ. H_2S 0,1 Μ - NaHS 0,1 Μ
ε. CH_3COONa 0,2 Μ NaOH 0,1 Μ

78. Δίνονται η $K_{a\,HF} = 10^{-4}$, $K_{b\,NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$. Να αντιστοιχίσετε τα διαλύματα που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (Ι) με το pH τους, που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη (ΙΙ).

Ι	ΙΙ
NH_3 0,1 Μ και NH_4Cl 0,1 Μ	1
HF 1 Μ και NaF 0,1 Μ	3
HCl 0,1 Μ και NaCl 0,1 Μ	10
NH_3 1 Μ και NH_4Cl 0,1 Μ	9

79. Σε 0,2 L διαλύματος CH_3COOH 0,1 Μ προσθέτουμε 3,28 g CH_3COONa χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος που σχηματίστηκε; ($K_a = 2\cdot10^{-5}$)

pH=5

80. Σε 2 L διαλύματος NH_3 0,5 Μ προσθέτουμε 8 L διαλύματος NH_4Cl 0,125 Μ και παίρνουμε 10 L ρυθμιστικού διαλύματος. Ποιο είναι το pH του ρυθμιστικού διαλύματος; ($K_b = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$)

pH=9

* **81.** Δίνεται ρυθμιστικό διάλυμα Α που περιέχει CH_3COOH 0,1 Μ και CH_3COONa 0,1 Μ, και έχει pH=5.
α. Ποια είναι η τιμή της K_a του CH_3COOH;
β. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 18 L H_2O και παίρνουμε διάλυμα Β. Ποιο είναι το pH του Β;
γ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 0,003 mol NaOH και παίρνουμε διάλυμα Γ. Ποιο είναι το pH του Γ;
δ. Σε 2 L του Α προσθέτουμε 8 L διαλύματος HCl 0,001 Μ και παίρνουμε 10 L διαλύματος Δ. Ποιο είναι το pH του Δ;

$K_a = 10^{-5}$, pH = 5, pH = 5,013, pH = 4,97

* **82.** Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L διαλύματος NH_4Cl 0,1 Μ που έχει pH = 5, για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH = 9;

0,1 mol

* **83.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα $HClO_2$ 0,9 M με διάλυμα $NaClO_2$ 0,3 M για να πάρουμε διάλυμα με pH=7;
Δίνονται $K_a=10^{-6}$ και $K_w = 10^{-14}$.

1:30

* **84.** Μια ιδιότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει ασθενές οξύ HA και το άλας του NaA είναι μια από τις παρακάτω:
α. Το pH του παραμένει αμετάβλητο με προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας OH^-.
β. Το pH του είναι μικρότερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
γ. Το pH του είναι μεγαλύτερο από το pH διαλύματος που περιέχει μόνο το αρχικό HA στην ίδια συγκέντρωση.
δ. Το pH του παραμένει αμετάβλητο με προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας H^+.

* **85.** Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα CH_3COOH 0,1 M και διάλυμα NaOH 0,2 M για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5; Δίνεται: $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

4:1

* **86.** Σε 400 mL ρυθμιστικού διαλύματος NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M που έχει pH = 9, προσθέτουμε 400 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Ποιο είναι το pH του νέου διαλύματος; Πώς εξηγείτε αυτή τη μεταβολή του pH; Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

pH=11

ε. Δείκτες - Ογκομέτρηση

* **87.** Το ασθενές οξύ HA χρησιμοποιείται ως δείκτης και έχει $K_a = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$. Όταν σε υδατικό διάλυμα το πηλίκο [HA] / [A-] είναι μεγαλύτερο του 10, το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο, ενώ όταν [HA] / [A-] είναι μικρότερο του 0,1, το χρώμα του διαλύματος γίνεται μπλε.
α. Σε ποια τιμή του pH το χρώμα του διαλύματος γίνεται κόκκινο;
β. Σε ποσότητα διαλύματος NH_3 0,1 M προσθέτουμε μια σταγόνα από το δείκτη. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα;
Δίνεται $K_b = 10^{-5}$.

α.PH<4,6, β. μπλε

88. Η φαινολοφθαλεΐνη είναι δείκτης, που όταν προστεθεί σε διάλυμα με pH μεγαλύτερο του 10 παίρνει κόκκινο χρώμα, ενώ παραμένει άχρωμο, αν το pH του διαλύματος είναι μικρότερο του 8. Ένα από τα παρακάτω διαλύματα:
α. διάλυμα HCl 0,01 M,
β. διάλυμα NaOH 0,01 M,
γ. διάλυμα CH_3COOH 0,01 M,
δ. διάλυμα CH_3COONa 0,01 M
πήρε χρώμα κόκκινο, όταν προστέθηκε σ' αυτό μια σταγόνα φαινολοφθαλεΐνης. Ποιο ήταν το διάλυμα αυτό;

*** 89.** Για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M απαιτούνται 25 mL διαλύματος NaOH. Το τελικό σημείο αυτής της εξουδετέρωσης πιστοποιείται με την αλλαγή του χρώματος του δείκτη, που είχαμε προσθέσει στην αρχή στο διάλυμα του οξέος.

α. Ποια είναι η Molarity του διαλύματος του NaOH;

β. Ποια είναι η τιμή του pH του διαλύματος στο τελικό σημείο;

γ. Ποιον από τους δύο δείκτες θα χρησιμοποιούσατε για την ογκομέτρηση αυτή: ηλιανθίνη με περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη pH:3 - 4,4 ή φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή αλλαγής pH:8,3 - 10,1;

Δίνεται: $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.

α. 0,2 M, β. pH=8,91, γ. φαινολοφθαλεΐνη

*** 90.** Ποιον από τους παρακάτω δείκτες θα διαλέγατε για την ταυτοποίηση του σημείου εξουδετέρωσης CH_3COOH ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) με NH_3 ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$); Στη παρένθεση δίνονται οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα..

α. ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5)

β. ερυθρό του αιθυλίου (pH: 4,5 - 6,5)

γ. κυανούν της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6)

δ. ερυθρό της κρεζόλης (pH: 7,2 - 8,8)

στ. Γινόμενο διαλυτότητας

91. Να χαρακτηρίσετε με ένα Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με ένα Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Η διαλυτότητα μιας ουσίας σε ορισμένο διαλύτη είναι η συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος.

β. Η $K_{s\ AgCl} > K_{s\ Ag_2CO_3}$, άρα η διαλυτότητα του AgCl θα είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα του Ag_2CO_3.

γ. Η συγκέντρωση ακόρεστου διαλύματος μιας ουσίας είναι μικρότερη από τη διαλυτότητα της ουσίας.

δ. Δύο ουσίες που έχουν ίσες τιμές K_s, θα έχουν και ίσες διαλυτότητες.

92. Να αντιστοιχίσετε στις τιμές διαλυτότητας ορισμένων ουσιών που αναγράφονται στην πρώτη στήλη (I), τις τιμές των K_s των ουσιών που αναγράφονται στη δεύτερη στήλη (II).

I	II
AgCl: 10^{-5} M	$4 \cdot 10^{-12}$
$Mg(OH)_2$: 10^{-4} M	10^{-10}
$Fe(OH)_2$: 10^{-5} M	$2,7 \cdot 10^{-31}$
$Al(OH)_3$: 10^{-8} M	$4 \cdot 10^{-15}$

93. Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος $BaSO_4$ περιέχονται 0,00256 g διαλυμένου $BaSO_4$. Να υπολογίσετε το γινόμενο διαλυτότητας του $BaSO_4$. Δίνεται $M_{r\ BaSO_4} = 233$.

$K_s = 1,21 \cdot 10^{-10}$

94. Πόσα γραμμάρια CaF_2 μπορούμε να διαλύσουμε σε 100 L H_2O; Για το CaF_2: Δίνονται $K_{s\,CaF_2} = 4 \cdot 10^{-12}$ και $M_{r\,CaF_2} = 78$

0,78 g

* **95.** Η διαλυτότητα άλατος του τύπου B^+A^- σε διάλυμα Na^+A^- 0,1 M είναι 10^{-8} M. Να βρεθεί η K_s του BA.

$K_s = 10^{-9}$

96. Ποιο άλας από τα δύο έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό: ο AgCl με $K_{s\,AgCl} = 10^{-10}$ ή ο Ag_2CrO_4 με $K_{s\,Ag_2CrO_4} = 4\ 10^{-12}$

Ag_2CrO_4

97. Το pH κορεσμένου διαλύματος $Mn(OH)_2$ είναι 10. Να υπολογιστεί η τιμή K_s του $Mn(OH)_2$. Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

$5 \cdot 10^{-13}$

98. Σε πόσο νερό πρέπει να προσθέσουμε 0,39 g CaF_2, ώστε να διαλυθεί ολόκληρη η ποσότητα του άλατος και να προκύψει κορεσμένο διάλυμα; Δίνονται: $K_{s\,CaF_2} = 4\ 10^{-12}$ και $M_{r\,CaF_2} = 78$.

50 L

99. Στους 60 °C η διαλυτότητα στο νερό ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη A_2B είναι τριπλάσια από τη διαλυτότητά αυτού στους 15 °C. Ποια είναι η σχέση που συνδέει το γινόμενο διαλυτότητας του ηλεκτρολύτη στους 60 °C με το γινόμενο διαλυτότητάς του στους 15 °C;

$K_s' = 27 K_{sp}$

* **100.** Πόσα λίτρα διαλύματος $MgCl_2$ 0,1 M χρειάζονται για να διαλύσουν ποσότητα AgCl ίδια με αυτή που διαλύεται σε 1 L καθαρού νερού; Δίνεται $K_{s\,AgCl} = 10^{-10}$.

20000 L

* **101.** Σε διάλυμα $MgCl_2$ 0,01 M προσθέτουμε καθαρό NaOH. Αν $K_{s\,MgCl_2} = 9\ 10^{-12}$ να υπολογίσετε:

α. τη μέγιστη επιτρεπτή $[OH^-]$, ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$.

β. την ελάχιστη απαιτούμενη $[OH^-]$, ώστε να σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$.

$3 \cdot 10^{-5}$ M

* **102.** Σε 1 L διαλύματος NaF 1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος $MgCl_2$ c M. Ποια είναι η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του c, ώστε να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$; Δίνονται: $K_{a\,HF} = 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$ και $K_{s\,Mg(OH)_2} = 9\ 10^{-12}$.

0,36 M

* **103.** Αναμειγνύονται 200 mL διαλύματος $Ca(NO_3)_2$ 10^{-3} M με 300 mL διαλύματος NaF x M. Ποια μπορεί να είναι η μεγίστη επιτρεπτή τιμή του x, ώστε κατά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων να μη σχηματιστεί ίζημα CaF_2; Δίνεται $K_{s\,CaF_2} = 10^{-12}$.

$2{,}63 \cdot 10^{-4}$

* **104.** Σε 400 mL διαλύματος $BaCl_2$ 10^{-5} M μπορούμε να προσθέσουμε έως 100 mL διαλύματος K_2SO_4 10^{-4} M χωρίς να σχηματίζεται ίζημα $BaSO_4$. Ποια είναι η τιμή του K_s του $BaSO_4$;

$1{,}6 \cdot 10^{-10}$

* **105.** 200 mL διαλύματος $Ba(NO_2)_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ M αναμιγνύονται με 200 mL διαλύματος K_2SO_4 $2 \cdot 10^{-6}$ M. Πόσα mol ιζήματος $BaSO_4$ θα σχηματιστούν κατά την ανάμειξη; Δίνεται: $K_{s\,BaSO_4} = 10^{-9}$.

$3{,}6 \cdot 10^{-7}$

106. Αναμειγνύονται 20 mL διαλύματος άλατος MCl 0,1 M (το ιόν M^+ δεν αντιδρά με το νερό) με 10 mL διαλύματος NaOH 0,1 M, οπότε καταβυθίζεται MOH, ενώ το διάλυμα έχει pH = 8. Να βρείτε την τιμή K_s του MOH.

$3,3\ 10^{-8}$

107. α. Σε 3 L διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 0,06 M, οπότε καταβυθίζονται το 50% των Pb^{2+} ως $PbCl_2$. Ποια είναι η τιμή της K_s του $PbCl_2$;

β. Σε 3 L διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ 0,04 M προσθέτουμε 3 L διαλύματος NaCl 10^{-3} M. Θα σχηματιστεί ίζημα $PbCl_2$;

α. 10^{-6}, β. όχι

ζ. Γενικά Προβλήματα

108. Σε ένα υδατικό διάλυμα βρέθηκε ότι $[OH^-] = 10^6 [H_3O^+]$. Να εξηγήστε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.

α. Το διάλυμα είναι όξινο.

β. Το διάλυμα μπορεί να είναι NaOH 10^{-4} M.

γ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει μόνο NH_4Cl.

δ. Το διάλυμα μπορεί να περιέχει ισομοριακές ποσότητες ασθενούς οξέος HA και άλατος NaA.

109. Δίνονται πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M. Στην πρώτη στήλη (I) αναγράφονται οι διαλυμένες ουσίες και στη δεύτερη στήλη (II) το pH των διαλυμάτων. Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

α. Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ουσία της πρώτης στήλης το pH του διαλύματός της που αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

β. Να υπολογίσετε την τιμή της K_a του ασθενούς οξέος HA.

I	II
HCl	5
NaA	1
NaCl	11
NH_3	7
NH_4Cl	10

γ. Σε 1 L διαλύματος NaA 0,1 M προσθέτουμε 1 L διαλύματος $MgCl_2$ 10^{-2} M και παίρνουμε 2 L διαλύματος (B). Να ελέγξετε αν σχηματίζεται ίζημα $Mg(OH)_2$. Δίνεται $K_{s\ Mg(OH)_2} = 10^{-11}$.

β. $K_a=10^{-7}$, γ. ναι

110. Έχουμε υδατικό διάλυμα οξέος HA 1 M με α = 1‰.

α. Ποια είναι η σταθερά ιοντισμού K_a του HA;

β. Ποιο είναι το pH του διαλύματος;

γ. Σε 4 L του διαλύματος προσθέτουμε 0,4 mol NaA. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HA;

δ. Σε 2 L του αρχικού διαλύματος ΗΑ 1 Μ προσθέτουμε 2 L υδατικού διαλύματος NaOH 0,5 Μ. Ποιο είναι το pH του διαλύματος που προκύπτει ;

α. $K_a = 10^{-6}$, β. pH = 3, γ. pH =5, α = 10^{-5} δ. pH = 6

* **111.** Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 1 Μ.

α. διάλυμα HCOOH

β. διάλυμα HCl

γ. διάλυμα NaOH

δ. διάλυμα HCOONa

ε. διάλυμα NaCl

Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο, λαμβάνοντας υπ' όψιν τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:

δοχείο	1	2	3	4	5
pH	14	2	0	7	9

Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα που περιέχονται στα δοχεία 1 και 2 για να πάρουμε ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH=4;

1-Γ, 2-Α, 3-Β, 4-Ε, 5-Δ
1:2

* **112.** Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_3 0,1 Μ Δίνονται $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$

Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις μπορεί να είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.:

α. Προσθέτουμε ποσότητα HCl και προκύπτει διάλυμα με pH = 12.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα με νερό και προκύπτει διάλυμα με pH = 10.

γ. Προσθέτουμε ποσότητα NH_4Cl και προκύπτει διάλυμα στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι μικρότερος από αυτόν που είχε η NH_3 στο αρχικό διάλυμα.

δ. Διάλυμα ασθενούς βάσης ΒΟΗ 1 Μ έχει α =1 %. Απ' αυτό συμπεραίνουμε ότι η ΒΟΗ και η NH_3 έχουν την ίδια ισχύ ως βάσεις.

* **113.** Έχουμε υδατικό διάλυμα ασθενούς βάσης ΒΟΗ 0,01 Μ στους 25 °C. Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λανθασμένες.

α. Το pH του διαλύματος είναι 12.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με 13.

γ. Προσθέτουμε ποσότητα άλατος BCl και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι μικρότερο από το pH του αρχικού διαλύματος.

δ. Εξουδετερώνουμε πλήρως το διάλυμα με HCl, οπότε προκύπτει τελικά διάλυμα με pH = 7.

** **114.** Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε σε 2 L ρυθμιστικού διαλύματος ΗΑ 1 Μ και NaA 1 Μ, ώστε να πάρουμε 2 L νέου ρυθμιστικού διαλύματος, του οποίου το pH έχει μεταβληθεί κατά μισή μονάδα σε σχέση με το αρχικό διάλυμα;

Δίνεται $K_w=10^{-14}$.
(Υπόδειξη: να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις)

1,04

*** 115.** Ρυθμιστικό υδατικό διάλυμα περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M και δίνεται. $K_{a\ CH_3COOH} = 10^{-5}$.
Να εξηγήσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες.
α. Το διάλυμα έχει pH = 5
β. Προσθέτουμε μικρή ποσότητα NaOH και το pH του νέου διαλύματος γίνεται περίπου 5.
γ. Προσθέτουμε ποσότητα HCl και το pH του νέου διαλύματος είναι ίσο με 5,5.
δ. Αραιώνουμε 4 L του αρχικού διαλύματος με νερό και παίρνουμε 40 L διαλύματος του οποίου το pH του είναι ίσο με 6.

*** 116.** Σε πέντε δοχεία περιέχονται τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 0,1 M.
Α: Διάλυμα KNO_3
Β: Διάλυμα KOH
Γ: Διάλυμα HNO_3
Δ: Διάλυμα NH_3
Ε: Διάλυμα NH_4Cl
α. Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε δοχείο με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα:.

δοχείο	1	2	3	4	5
pH	1	7	13	11	5

β. 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 4 αναμιγνύονται με 100 mL του διαλύματος που περιέχεται στο δοχείο 5. Ποια είναι η τιμή του pH στο τελικό διάλυμα;

α. 1-Γ, 2-Α, 3-Β, 4-Δ, 5-Ε
β. pH=9

*** 117.** Διαλύουμε 4,2 g NaF σε νερό και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Α). Δίνονται: $K_{a\ HF} = 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$.
α. Ποιο είναι το pH του διαλύματος (Α);
β. Σε 20 mL του (Α) προσθέτουμε 10 mL διαλύματος HCl 1 M (Β) και παίρνουμε 30 mL διαλύματος (Γ). Ποιο είναι το pH του Β και ποιο είναι το pH του Γ;
γ. Σε 50 mL του (Α) προσθέτουμε 50 mL διαλύματος χλωριούχου άλατος δισθενούς μετάλλου MCl_2 0,1 M και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Ε) κορεσμένου σε $M(OH)_2$ χωρίς να σχηματίζεται ίζημα $M(OH)_2$. Ποια είναι η τιμή K_s του $M(OH)_2$;

α. pH=9, pH=0, pH=4,
γ. $0,25 \cdot 10^{-11}$

*** 118.** Το pH ενός διαλύματος άλατος RCOONa 0,1 M είναι πιο μεγάλο από το pH ενός άλλου διαλύματος άλατος R΄COONa 0,1 M. Ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;
α. Και τα δύο διαλύματα έχουν pH < 7.
β. Το pH των δύο διαλυμάτων δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

γ. Η K_b του $RCOO^-$ είναι μικρότερη της K_b' του $R'COO^-$.
δ. Το οξύ R΄COOH είναι πιο ισχυρό από το RCOOH.

*** 119.** Διαθέτουμε τα ακόλουθα πέντε διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης 0,1 M: (Α) NaCl, (Β) NaOH, (Γ) HCOOH, (Δ) HCOONa, (Ε) HCl.
α. Θέλουμε να παρασκευάσουμε διάλυμα ΣΤ όγκου 100 mL με pH = 4, χρησιμοποιώντας τα διαλύματα Γ και Δ. Πόσα mL από το Γ και πόσα από το Δ χρειάζονται;
β. Ποιες είναι οι ιδιότητες του διαλύματος ΣΤ;
γ. Χωρίς υπολογισμούς να υποδείξετε δύο άλλους τρόπους με τους οποίους θα μπορούσαμε να παρασκευάσουμε ένα τέτοιο διάλυμα χρησιμοποιώντας τα διαλύματα που διαθέτουμε.
Δίνεται $K_{a\ HCOOH} = 10^{-4}$.

α. 50 mL(Γ), 50 mL(Δ)
β. ρυθμιστικό

****120.** Σε 500 mL ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει NH_3 0,08 M και NH_4Cl 0,1 M προσθέτουμε 0,05 mol $MgCl_2$ και διατηρείται ο όγκος 500 mL. Θα σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$;
Πόσα mol NH_3 πρέπει να προσθέσουμε στα 500 mL του προηγούμενου διαλύματος, ώστε να αρχίσει ο σχηματισμός ιζήματος $Mg(OH)_2$;
Δίνονται: $K_{s\ Mg(OH)_2} = 10^{-11}$, $K_{b\ NH_3} = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$

α. όχι, β. 0,01 mol

****121.** Ένας φοιτητής «ογκομετρεί» λίγα mL ενός αγνώστου μονοπρωτικού οξέος HA με διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης. Όταν προσθέτει 5 mL διαλύματος NaOH προκύπτει διάλυμα με pH = 5. Μετά την προσθήκη άλλων 7 mL διαλύματος NaOH καταλήγει στο «ισοδύναμο σημείο» (δηλαδή στο σχηματισμό ουδετέρου άλατος, όπου δεν περισσεύει οξύ ή βάση). Ποια είναι η τιμή της K_a του HA; (Να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις).

$K_a = 5/7 \cdot 10^{-5}$

****122.** Διαθέτουμε τρία διαλύματα $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$ τριών μονοβασικών οξέων HA, HB και HΓ.
α. Μετράμε το pH των τριών διαλυμάτων, καθώς και τον όγκο ενός διαλύματος NaOH, ο οποίος απαιτείται για την εξουδετέρωση 10 mL από το καθένα διάλυμα. Οι μετρήσεις αυτές δίνονται στις δύο πρώτες σειρές του παρακάτω πίνακα. Με βάση αυτές ακριβώς τις μετρήσεις, να βρείτε ποιο από τα τρία οξέα είναι το ισχυρότερο, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

	$Δ_1$	$Δ_2$	$Δ_3$
pH αρχικού διαλύματος	4	3	3
V_{NaOH} που χρειάστηκε	1 mL	16 mL	1 mL
pH αραιωμένου διαλύματος	5	4	5

β. Αραιώνουμε τα αρχικά διαλύματα των οξέων με προσθήκη νερού, ώστε ο όγκος του να εκατονταπλασιαστεί. Το pH των αραιωμένων διαλυμάτων φαίνεται στην τρίτη σειρά του πίνακα. Να δείξετε ότι ένα από τα παραπάνω οξέα είναι ισχυρό.

γ. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος του ισχυρού οξέος, του διαλύματος NaOH και των διαλυμάτων των άλλων δύο οξέων (πριν την αραίωση).

δ. Να υπολογίσετε την K_a ενός από τα δύο ασθενή οξέα.

α. ΗΓ, β. $\alpha_{HΓ}=1$, γ. 10^{-3} M, 10^{-2} M, $1,6\cdot10^{-2}$ M, 10^{-3} M, δ. $K_{HA}=10^{-4}/9$.

123. 0,3 g μαγνησίου διαλύονται σε 500 mL υδατικού διαλύματος οξικού οξέος 0,05 M που έχει pH = 3. (Θεωρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος παραμένει αμετάβλητος).

α. Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου που εκλύεται σε STP.

β. Παίρνουμε 100 mL από το διάλυμα που προκύπτει (μετά την προσθήκη του μαγνησίου) και το αραιώνουμε με H_2O μέχρις όγκου 250 mL. Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος.

γ. Να υπολογίσετε τον αριθμό mol $MgCl_2$ που μπορούμε να προσθέσουμε στα 250 mL του αραιωμένου διαλύματος του ερωτήματος (β), ώστε να μην καταβυθιστεί ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου.

Δίνεται $K_{s\ Mg(OH)_2} = 10^{-11}$

α. 0,28 L, β. pH = 8,5
γ. $3\cdot10^{-2}$ mol

124. Σε 1 L κορεσμένου διαλύματος σε AgCl και Ag_2CrO_4 έχουμε τις συγκεντρώσεις ισορροπίας: $[Ag^+]=10^{-4}$ M, $[Cl^-]=10^{-6}$ M, $[CrO_4^{2-}]=8\cdot10^{-4}$ M.

α. Να υπολογίσετε τις τιμές των K_s του AgCl και του Ag_2CrO_4.

β. Προσθέτουμε σιγά-σιγά μικρή ποσότητα Ag^+, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος, οπότε καταβυθίζονται $8\cdot10^{-7}$ mol AgCl. Πόσα mol Ag_2CrO_4 καταβυθίζονται;

α. 10^{-10} και $8\cdot10^{-12}$
β. $7,68\cdot10^{-4}$ mol

125. Διάλυμα περιέχει $[Cl^-] = 10^{-2}$ M και $[Br^-] = 10^{-3}$ M. Προσθέτουμε στο διάλυμα σιγά-σιγά $AgNO_3$, το οποίο θεωρούμε ότι δεν αλλάζει τον όγκο του διαλύματος.

α. Ποιο ίζημα θα αρχίσει να σχηματίζεται πρώτο, αν $K_{s\ AgCl} = 10^{-10}$ και $K_{s\ AgBr} = 10^{-13}$;

β. Ποια θα είναι η $[Br^-]$ όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl;

γ. Πόσα mol Br^- ανά λίτρο διαλύματος έχουν καταβυθιστεί όταν αρχίσει ο σχηματισμός AgCl;

α. ο AgBr
β. 10^{-5} M
γ. $99\cdot10^{-5}$ M

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

18. α. Σ, β. Λ, γ. Λ, δ. Σ, ε. Σ
21. γ
22. β
23. δ
27. γ
30. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ
33. α
38. γ
39. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ
44. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ, ε. Σ
48. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ
51. δεν μπορούμε να ξέρουμε
73. δ
76. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ
77. α, β, δ
84. γ
88. β
90. γ
91. α. Σ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ
108. α. Λ, β. Σ, γ. Λ, δ. Σ
112. α. Λ, β. Σ, γ. Σ, δ. Λ
113. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Λ
115. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ
118. δ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΟΞΕΑ- ΒΑΣΕΙΣ- ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1-18. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

19. α. H_2SO_4 (οξύ), HSO_4^- (βάση)
β. H_2O (οξύ), OH^- (βάση)
γ. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (οξύ), $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ (βάση)
δ. NH_4^+ (οξύ), NH_3 (βάση)

20. α. Υπολογίζεται εύκολα, pH = 2.
β. $c = \frac{n}{V} = \frac{0{,}1\ \text{mol}}{10\ \text{L}} = 10^{-2}$ M, άρα $[H_3O^+] = 10^{-2}$ και pH = 2.
γ. HNO_3 0,1 M υπολογίζεται εύκολα, pH = 1.
δ. $c = \frac{0{,}001\ \text{mol}}{0{,}1\ \text{L}} = 10^{-2}\ \text{M} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2} \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$
ε. NaOH 10^{-3} M υπολογίζεται εύκολα, pH = 11.

21. Το διάλυμα είναι όξινο και έχει pH = 2. Αραιώνεται με νερό και γίνεται λιγότερο όξινο. Η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 2,5.

22. Το διάλυμα είναι βασικό και έχει pH = 13. Αραιώνεται με νερό και γίνεται λιγότερο βασικό. Η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 12,2.

23. Το διάλυμα είναι όξινο και εύκολα υπολογίζουμε ότι έχει pH = 3. Προσθέτουμε καθαρό HNO_3 χωρίς να μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος και το διάλυμα γίνεται πιο όξινο. Η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 2,3.

24. pH = 12 → $[H^+] = 10^{-12}$ → $[OH^-] = 10^{-2}$ και επειδή το NaOH διίσταται πλήρως, υπολογίζεται εύκολα ότι $c_{NaOH} = 10^{-2}$ M.

25. Το διάλυμα είναι πολύ αραιό, οπότε πρέπει να λάβουμε υπ' όψιν μας και τον ιοντισμό του νερού.

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

10^{-7} M $\quad 10^{-7}$ M $\quad 10^{-7}$ M

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

x M $\quad$ x M $\quad$ x M

Στο διάλυμα έχουμε $[H_3O^+] = (10^{-7} + x)$ M και $[OH^-] = x$ M.

$K_w = 10^{-14} \rightarrow x\,(10^{-7} + x) = 10^{-14}$ ή $x = 0{,}6 \cdot 10^{-7}$ και $[H_3O^+] = 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ M.

26. Είναι εύκολη η αντιστοίχηση.

27. Το διάλυμα είναι βασικό και δεν μπορεί να έχει pH = 6. Αν είχε pH = 14 το διάλυμα θα ήταν 1 M και αν είχε pH = 8 το διάλυμα θα ήταν 10^{-6} M. Το διάλυμα είναι πιο αραιό, άρα λιγότερο βασικό, οπότε το pH = 7,02.

28. Βρίσκουμε τη συγκέντρωση του τελικού διαλύματος:

$$c_{NaOH} = \frac{\frac{0{,}08}{40}\text{ mol}}{0{,}2\text{ L διαλύματος}} = 10^{-2}\text{ M}$$ οπότε εύκολα υπολογίζουμε ότι pH = 12.

29. Το αρχικό διάλυμα έχει pH = 1, οπότε η συγκέντρωσή του είναι 0,1 M και περιέχει 0,2 mol HNO_3. Με την αραίωση στο τελικό διάλυμα η συγκέντρωση θα είναι $\frac{0{,}2\text{ mol}}{200\text{ L}} = 10^{-3}$ M οπότε υπολογίζουμε εύκολα το pH = 3.

30. α. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] = [A^-]$.
β. Σωστό, γιατί $[H_3O^+] = 1 = 10^0$.
γ. Σωστό.
δ. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] = [A^-] = 1$.

31. Αν η $[H_3O^+]$ = x M και η $[OH^-]$ = y M, έχουμε:
$xy = 10^{-14}$ και x = 100y. Λύνοντας το σύστημα έχουμε:
$x = 10^{-6}$, $y = 10^{-8}$ και pH = 6.

32. α. Έχουμε x L διαλύματος HCl 1 M και y L διαλύματος HCl 3 M. Τα συνολικά mol HCl (x + 3y) είναι διαλυμένα σε (x + y) L οπότε έχουμε $\frac{x+3y}{x+y} = 2 \Rightarrow x = y$

β. Διάλυμα HCl με pH = 1 είναι 0,1 M, διάλυμα HCl με pH = 3 είναι 0,001 M και διάλυμα HCl με pH = 2 είναι 0,01 M. Εφαρμόζοντας την ίδια λύση με την α:

$$\frac{0{,}1x + 0{,}001y}{x+y} = 0{,}01 \quad \text{ή} \quad y = 10x$$

33. Η $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ M > 10^{-5} M. Διάλυμα 10^{-5} M έχει pH = 9. Το διάλυμα είναι πιο βασικό, άρα pH > 9 και η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 9,7.

34. Έχουμε 50 mL διαλύματος 0,63 % w/v. Βρίσκουμε τη Molarity: $\frac{0{,}63}{63} \cdot \frac{1000}{100} M = 0{,}1\ M$, οπότε pH = 1.

Προσθέτουμε x mL νερού, το διάλυμα αραιώνεται, γίνεται λιγότερο όξινο, το pH του τελικού διαλύματος θα είναι 3 και η molarity του 10^{-3} M.

Επειδή $n_{\alpha\rho\chi}(HNO_3) = n_{\tau\varepsilon\lambda}(HNO_3) \rightarrow \frac{50 \cdot 0{,}1}{1000} = \frac{(50+x)10^{-3}}{1000}$

$\Rightarrow x = 4950$

35. Στα 500 mL είναι διαλυμένα $\frac{x}{22{,}4}$ mol HCl

10 mL ω ή $\omega = \frac{x}{1120}$ mol

Η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος είναι:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{x}{1120}\,\text{mol}}{0{,}1\,\text{L}} = \frac{x}{112}\,\text{M}.$$

Επειδή το διάλυμα έχει pH = 1 $\rightarrow \frac{x}{112} = 0{,}1 \Rightarrow x = 11{,}2$

36. $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$

$\frac{40\,\text{g}}{0{,}12\,\text{g}} = \frac{1\,\text{mol}}{x}$ ή $x = 0{,}003\,\text{mol}$

Το $Ca(OH)_2$ διίσταται πλήρως.

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

$5 \cdot 10^{-3}$ M δίνουν 10^{-2} M

δηλαδή $[OH^-] = 10^{-2}$ M οπότε pOH = 2 και pH = 12.

37. Το HCl 10^{-2} M ως ισχυρό οξύ έχει pH = 2

Το NaOH 10^{-2} M διίσταται πλήρως, pH = 12

Στο HA 0,1 M ($\alpha = 0{,}01$) $\rightarrow [H^+] = 10^{-3} \rightarrow$ pH = 3

NH_3 0,1 M ($\alpha = 0{,}01$) $\rightarrow [OH^-] = 10^{-3} \rightarrow$ pH = 11

38. Το διάλυμα είναι όξινο. Αν το οξύ ήταν ισχυρό το pH θα ήταν 2. Επειδή είναι ασθενές θα είναι λιγότερο όξινο. Επομένως η μόνη δεκτή περίπτωση είναι pH = 4.

39. α. Λάθος, γιατί με την αραίωση αυξάνει ο βαθμός ιοντισμού.

β. Σωστό, γιατί ελαττώνεται η $[[H_3O^+]$

γ. Λάθος, γιατί η $[H_3O^+] > [OH^-]$

δ. Σωστό, γιατί αυτή μεταβάλλεται μόνο με τη θερμοκρασία.

40. α. Αν θεωρήσουμε ότι ιοντίζονται x mol A / L διαλύματος, έχουμε:

$K_a = \frac{x^2}{1-x} = x^2 = 10^{-6} \rightarrow x = 10^{-3}$ και pH = 3. Υπολογίζουμε το βαθμό ιοντισμού $\alpha_1 = 10^{-3}$.

β. Ο όγκος του διαλύματος εκατονταπλασιάζεται οπότε η συγκέντρωσή του υπολογίζεται εύκολα ότι γίνεται 100 φορές μικρότερη, δηλαδή 0,01 M. Εύκολα υπολογίζουμε το νέο pH.

$K_a = \frac{y^2}{0{,}01 - y} = \frac{y^2}{0{,}01} = 10^{-6} \Rightarrow y^2 = 10^{-8} \Rightarrow y = 10^{-4}$ και pH = 4. Ο νέος βαθμός ιοντισμού $\alpha_2 = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2}$.

γ. $\frac{a_1}{a_2} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = \frac{1}{10}$

41. Θεωρούμε c M την συγκέντρωση του διαλύματος της NH_3 και επειδή pH = 11 → pOH = 3 και $[OH^-] = 10^{-3}$ M. Από τον ιοντισμό της NH_3 έχουμε:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

c M

10^{-3} M $\quad$ 10^{-3} M $\quad$ 10^{-3} M

$(c - 10^{-3})$M $\quad$ 10^{-3} M $\quad$ 10^{-3} M

$K_b = 10^{-5} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{c - 10^{-3}} = \frac{10^{-6}}{c} \Rightarrow c = 0{,}1$

Ο βαθμός ιοντισμού $\alpha = \frac{10^{-3}}{0{,}1} = 10^{-2}$

Από τη molarity 0,1 M έχουμε 0,1·17 g/L διαλύματος ή 0,17 g/100 ml διαλύματος, δηλαδή 0,17% w/v.

42. Συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

43. Από τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος HA: $K_a = \frac{Ca^2}{1-a} = Ca^2 = 1 \cdot 10^{-4} = 10^{-4}$.

44. α. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] < 0{,}1$

β. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] = [A^-]$

γ. Σωστό

δ. Λάθος, γιατί $[H_3O^+] < 10^{-1}$ → pH > 1

ε. Σωστό.

45. Έστω ότι προσθέτουμε x L νερού σε 3 L του διαλύματος οξέος ΗΑ 0,1 Μ.
Αρχικό διάλυμα: 0,1 Μ, $K_a = 10^{-6}$ Μ → pH = 3
Τελικό διάλυμα: pH = 4, $K_a = 10^{-6}$ Μ → $c_2 = 0{,}01$ Μ
$n_{HA(\alpha\rho\chi)} = n_{HA(\tau\varepsilon\lambda)} \rightarrow 3 \cdot 0{,}1 = (3 + x) \cdot 0{,}01 \rightarrow x = 297$.

46. Αρχικό διάλυμα ΒΟΗ: 1 Μ, $K_b = 10^{-6} \rightarrow a_1 = 10^{-3}$ και 0,025 mol διαλυμένης βάσης.

Τελικό διάλυμα ΒΟΗ: $\frac{0{,}025}{0{,}1}\,\text{M} = 0{,}25\,\text{M}, K_b = 10^{-5} \Rightarrow a_2^{\,2} = \frac{10^{-6}}{0{,}25}$

ή $\alpha_2 = \frac{10^{-3}}{0{,}5} = 2 \cdot 10^{-3}$ και $\frac{a_1}{a_2} = \frac{1}{2}$

47. Στα 10 mL δ/τος HCl 0,05 Μ περιέχονται $\frac{10 \cdot 0{,}05}{1000}$ mol H_3O^+ επειδή το HCl είναι ισχυρό οξύ. Στο διάλυμα του CH_3COOH 0,1 Μ με $K_a = 10^{-5}$ υπολογίζουμε εύκολα ότι $[H_3O^+] = 10^{-3}$. Αν λοιπόν έχουμε x mL από το διάλυμα του CH_3COOH θα έχουμε

και $\frac{x \cdot 10^{-3}}{1000}$ mol $H_3O^+ = \frac{10 \cdot 0{,}05}{1000}$ mol H_3O^+ ή x = 500 mL.

48. α. Λάθος, γιατί τα δύο οξέα έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις και πρέπει να βρούμε τις τιμές των K_a για να συγκρίνουμε τα δύο οξέα. Βρίσκουμε $K_{a(HA)} = 10^{-6}$ και $K_{a(HB)} = 25 \cdot 10^{-6}$ οπότε το οξύ ΗΒ είναι ισχυρότερο από το οξύ ΗΑ.
β. Σωστό, γιατί η K_a σε σταθερή θερμοκρασία είναι το μέγεθος που δείχνει την ισχύ ενός οξέος.
γ. Λάθος, γιατί στα ισχυρά οξέα ο βαθμός ιοντισμού παραμένει σταθερός, $\alpha = 1$.
δ. Σωστό, γιατί ελαττώνεται η συγκέντρωση και αυξάνεται ο βαθμός ιοντισμού.

49. Διάλυμα HCOOH με $K_a = 10^{-4}$ για να έχει pH = 2 υπολογίζεται εύκολα ότι πρέπει να είναι 1 Μ, δηλαδή 46 g στα 1000 mL ή 9,2 g στα 200 mL. Επειδή θέλουμε το pH του διαλύματος να εί-

ναι μεγαλύτερο, πρέπει να προσθέσουμε λιγότερα από 9,2 g. Δηλαδή 9,2 g είναι οριακά η μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα.

50. α. Το διάλυμα της ΓΟΗ που έχει την ίδια συγκέντρωση με την ΒΟΗ έχει μεγαλύτερο pH, δηλαδή είναι πιο βασικό άρα και η ΓΟΗ ισχυρότερη βάση από τη ΒΟΗ.
β. Τα δύο διαλύματα θα περιέχουν ίσες ποσότητες από τις δύο βάσεις, άρα θα απαιτούν ίσες ποσότητες οξέος για να εξουδετερωθούν.

51. Δεν μπορούν να συγκριθούν, γιατί δε γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των οξέων.

52. Υπολογίζουμε εύκολα ότι η K_a του CH_3COOH είναι ίση με 10^{-5} και η K_a του HCOOH είναι ίση με 10^{-4}. Άρα το HCOOH είναι ισχυρότερο από το CH_3COOH γιατί έχει μεγαλύτερο K_a.

53. Το NaCl είναι άλας που προέρχεται από εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση. Η παρουσία του δεν επηρεάζει το pH ενός διαλύματος, άρα το διάλυμά του έχει pH = 7.

54. $K_{NH_4^+} = \dfrac{K_w}{K_{NH_3}} = \dfrac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$

Το NH_4Cl διίσταται πλήρως.

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Το NH_4^+ είναι ασθενές οξύ, ενώ το Cl^- είναι πολύ ασθενής βάση και δεν αντιδρά πρακτικά με το H_2O.

$$\begin{array}{lcl} NH_4^+ + H_2O & \rightleftharpoons & NH_3 + H_3O^+ \\ 0{,}1\ M & & \\ x\ M & & x\ M \quad x\ M \\ \hline (0{,}1-x)\ M & & x\ M \quad x\ M \end{array}$$

$$K_{NH_4^+} = \frac{x}{0{,}1-x} = \frac{x^2}{0{,}1} = 10^{-9} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ και } pH = 5$$

55. Βρίσκουμε τη Molarity του διαλύματος του HCOONa ίση με

$$\frac{\frac{1,36}{68}\,\text{mol}}{0,2\,\text{L}} = 0,1\,\text{M}.$$

Το HCOONa διίσταται πλήρως:

$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Τα $HCOO^-$ είναι ασθενής βάση ενώ τα Na^+ δε δέχονται ή δίνουν πρωτόνια στο H_2O.

$$\begin{array}{lcccc} HCOO^- & + & H_2O & \rightleftharpoons & HCOOH + OH^- \\ 0,1\,\text{M} & & & & \\ x\,\text{M} & & & & x\,\text{M} \quad x\,\text{M} \\ \hline (0,1-x)\,\text{M} & & & & x\,\text{M} \quad x\,\text{M} \end{array}$$

$$K_w = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} = \frac{x^2}{0,1-x} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 10^{-5,5} = [OH^-] \text{ και } pH = 8,5$$

56. Σύμφωνα με τα προηγούμενα παραδείγματα. Αρχικό διάλυμα CH_3COONa 1 M, pH = 10, $K_{CH3COO-} = 10^{-8}$. Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι 100 L (10 φορές μεγαλύτερος) και η συγκέντρωση προφανώς 10 φορές μικρότερη δηλαδή 0,1 M, $K_{CH3COO-} = 10^{-8}$, οπότε υπολογίζουμε εύκολα $[OH^-] = 10^{-4,5}$ και pH = 9,5.

57. β. Από την αντιστοίχιση, η οποία γίνεται εύκολα, βρέθηκε ότι το ασθενές οξύ 0,1 M έχει pH = 3, οπότε υπολογίζουμε εύκολα $K_a = 10^{-5}$.

58. Τα κενά συμπληρώνονται εύκολα αν μελετήσουμε τη θεωρία.

59. α. Υπολογίζουμε το α: $\alpha^2 = \frac{K_a}{c} = \frac{10^{-5}}{0,1} \Rightarrow a = 10^{-2}$

Έχουμε επίδραση κοινού ιόντος και από τη σχέση $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[\text{οξύ}]}{[\text{βάση}]}$

Υπολογίζουμε $[H_3O^+] = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 10^{-5}$ οπότε $\alpha = \frac{10^{-5}}{0,1} = 10^{-4}$.

Παρατηρούμε ότι η παρουσία κοινού ιόντος, δηλαδή του CH_3COO^- προκαλεί ελάττωση του βαθμού ιοντισμού του CH_3COOH.

60. Το HCl ιοντίζεται πλήρως $\alpha = 1$, είτε είναι μόνο του σε διάλυμα, είτε είναι διαλυμένο μαζί με NaCl. Το HA προφανώς είναι ασθενές οξύ και έχει μεγαλύτερο βαθμό ιοντισμού $10^{-2} > 10^{-4}$ όταν είναι μόνο του σε διάλυμα παρά αν υπάρχει και κοινό ιόν δηλαδή A^- που προκύπτει από το NaA.

61. Από τη σχέση $[OH^-] = K_b \cdot \frac{[\text{βάση}]}{[\text{οξύ}]}$

Υπολογίζουμε $[OH^-] = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 10^{-5}$ M οπότε $\alpha = \frac{10^{-5}}{0,1} = 10^{-4}$

και pH = 9.

62. Υπολογίζουμε τη Molarity του τελικού διαλύματος:

$$c_{CH_3COOH} = \frac{\frac{6}{60}\text{ mol}}{0,1\text{ L}} = 1\text{ M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{\frac{0,82}{82}\text{ mol}}{0,4\text{ L}} = \frac{0,1}{4}\text{ M}$$

και $[H_3O^+] = 10^{-5} \frac{1}{\frac{0,1}{4}}\text{ M} = 4 \cdot 10^{-4}$ M και $\alpha = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1} = 4 \cdot 10^{-4}$

63. Υπολογίζουμε την $K_{b\text{-}NH3}$: έχουμε διάλυμα 0,1 M με $\alpha = 1\% \rightarrow$

$\rightarrow K_b = \frac{0,1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \cdot 10^{-2}}{0,1 - 0,1 \cdot 10^{-2}} = 10^{-5}$

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 10 L και περιέχει 4·0,1 mol NH_3 και 6·0,05 mol NH_4Cl. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις και

βρίσκουμε ότι έχουμε διάλυμα NH_3 0,04 M και NH_4Cl 0,03 M. Από τη σχέση:

$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ προκύπτει $[OH^-] = 10^{-5} \cdot \frac{0,04}{0,03}$ M = $1,33 \cdot 10^{-5}$ M.

64. α. Για την ασπιρίνη δίνεται $K_a = 3 \cdot 10^{-4}$ και διάλυμα 0,3 M.

Υπολογίζουμε το α: $\alpha^2 = \frac{K_a}{c} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3} = 10^{-3} \Rightarrow a = 3,16 \cdot 10^{-2}$.

β. Το γαστρικό οξύ είναι ήδη όξινο και έχει pH = 1 προσθέτουμε την ασπιρίνη που ιοντίζεται, οπότε έχουμε:

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ (M)

0,3 0,1

x x x

0,3-x 0,1+x x

Στην ισορροπία έχουμε [HA] = (0,3 – x) M = 0,3 M.

$[A^-]$ = x M και $[H_3O^+]$ = (0,1 + x) M = 0,1 M.

$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 3 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1 \cdot x}{0,3} \Rightarrow x = 9 \cdot 10^{-4}$ και

$\alpha = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{0,3} = 3 \cdot 10^{-3} < 3,16 \cdot 10^{-2}$.

65. Το διάλυμα του HCl 0,1 M έχει προφανώς pH = 1. Το H_2SO_4 είναι διπρωτικό οξύ και έχουμε:

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$

0,1 M

x M x M x M

Στην ισορροπία: $[H_3O^+]$ = 0,1 + x > 0,1 και pH < 1.

66. Υπολογίζουμε τις ποσότητες του HCl και του KOH.

α. $\frac{200 \cdot 0,1}{1000}$ mol HCl = 0,02 mol HCl

β. $\frac{300 \cdot 0,28}{100 \cdot 56}$ mol KOH = 0,015 mol KOH

Γράφουμε την αντίδραση που θα είναι πρακτικά μονόδρομη και υπολογίζουμε τι παράγεται και τι περισσεύει.

$$HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$$

αρχ.: 0,02 mol 0,015 mol

αντ.: 0,015 mol 0,015 mol 0,015 mol

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL και περιέχει 0,015 mol KCl (δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος) και (0,02 – 0,015) mol HCl = 0,005 mol HCl. Βρίσκουμε:

$c_{HCl} = \frac{0,005}{0,5}$ M = 0,01 M και εύκολα υπολογίζουμε το pH = 2.

67. Έστω ότι προσθέτουμε x mol HCl στα 2 L διαλύματος NaOH που έχει pH = 13 και επομένως c_{NaOH} = 0,1 M. Τα 2 L περιέχουν 0,2 mol NaOH. Επειδή προσθέτουμε HCl το διάλυμα θα γίνει λιγότερο βασικό, οπότε το pH θα γίνει ίσο με 12 και θα περισσέψει NaOH με $c_{NaOH} = 10^{-2}$ M. Γράφουμε την αντίδραση (μονόδρομη) και υπολογίζουμε την ποσότητα της βάσης που περισσεύει και από την οποία εξαρτάται η τιμή του pH.

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

0,2 mol x mol

x mol x mol x mol

Περισσεύουν (0,2 – x) mol NaOH και έχουμε:

$$c_{NaOH} = \frac{n}{V} = \frac{0,2 - x}{2} = 10^{-2} \quad \text{ή } x = 0,18$$

Δηλαδή πρέπει να προσθέσουμε 0,18·36,5 g = 6,57 g HCl.

68. Έστω ότι προσθέτουμε x mL διαλύματος HNO_3.

α. $n_{HNO_3} = \frac{x \cdot 0,63}{100 \cdot 63}$ mol $= 10^{-4}$ x mol

β. Το διάλυμα έχει pH = 12, οπότε c_{NaOH} = 0,01 M και n_{NaOH} = 2·0,01 mol = 0,02 mol.

γ. Το τελικό διάλυμα έχει pH = 3 άρα περισσεύει HNO_3 με $c_{HNO3} = 10^{-3}$ M στο τελικό διάλυμα.

Υπολογίζουμε το HNO_3 που περισσεύει και τη Molarity του τελικού διαλύματος:

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

0,02 mol 10^{-4}x mol

0,02 mol 0,02 mol

$$\frac{10^{-4}x - 0{,}02}{\frac{x}{1000} + 2} = 10^{-3}$$, λύνουμε και βρίσκουμε: x = 222,22.

69. Έστω x L διαλύματος HCl και y L διαλύματος KOH.
x L Δ. HCl pH = 2 → 0,01 M περιέχουν 0,01 x mol HCl
y L Δ. KOH pH = 13 → 0,1 M περιέχουν 0,1 y mol KOH.
(x+y) L Τ.Δ. με pH = 11 → KOH 0,001 M περιέχουν $(x+y)\cdot 10^{-3}$ mol KOH.
Από την αντίδραση υπολογίζεται εύκολα ότι αντιδρούν 0,01 x mol KOH και περισσεύουν (0,1y–0,01x) mol KOH σε (x+y) L διαλύματος. Άρα $(x+y)\cdot 10^{-3} = 0{,}1y - 0{,}01x$ ή $\frac{x}{y} = 9$.

70. Διάλυμα HCl 0,1 M → pH = 1. Είναι διαλυμένα 0,1·0,1 mol HCl = 0,01 mol HCl. Διάλυμα NH_3 0,1 M, $K_b = 10^{-5}$ → pH = 11. Είναι διαλυμένα 0,2·0,1 mol NH_3 = 0,02 mol NH_3. Γράφουμε την αντίδραση (μονόδρομη), υπολογίζουμε τι παράγεται και τι περισσεύει, βρίσκουμε τη molarity του τελικού διαλύματος και υπολογίζουμε το pH του διαλύματος.

NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
0,02 mol		0,01 mol		
0,01 mol		0,01 mol		0,01 mol

Στο τελικό διάλυμα:

$$c_{NH_4Cl} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}3\,\text{L}} = \frac{1}{30}\,\text{M}$$

$$c_{NH_3} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}3\,\text{L}} = \frac{1}{30}\,\text{M}$$

και από τη σχέση $[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-5}\frac{\frac{1}{30}}{\frac{1}{30}} = 10^{-5}$ → pH = 9.

71. α. Έστω x mL διαλύματος CH_3COOH 0,5 M. Για να παρασκευάσουμε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M πρέπει

$$\frac{0{,}5x}{1000} = \frac{0{,}1 \cdot 100}{1000} \rightarrow$$

x = 20.

β. 100 mL διαλύματος 0,1 M περιέχουν 0,01 mol CH_3COOH
50 mL διαλύματος 0,2 M περιέχουν 0,01 mol CH_3COONa

Στο διάλυμα Β έχουμε:

$$c_{CH_3COOH} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}15\,\text{L}} = \frac{1}{15}\,\text{M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{0{,}01\,\text{mol}}{0{,}15\,\text{L}} = \frac{1}{15}\,\text{M}$$

και $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 10^{-5}\,\frac{\frac{1}{15}}{\frac{1}{15}} = 10^{-5}$ και pH = 5.

γ. Έστω ότι προσθέτουμε x mL διαλύματος NaOH 0,1 M που περιέχουν $\frac{0{,}1x}{1000}$ mol NaOH σε 100 mL του Α που περιέχει 0,01 mol CH_3COOH και παίρνουμε διάλυμα με pH = 5.

Για να έχει το τελικό διάλυμα pH = 5 πρέπει να περισσεύει οξύ, γιατί αν δεν περισσεύει οξύ ή βάση θα είχαμε pH > 7. Γράφουμε την αντίδραση:

NaOH	+	CH_3COOH	→	CH_3COONa	+	H_2O
$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		0,01 mol				
$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		$\frac{0{,}1x}{1000}$ mol		

Στο τελικό διάλυμα:

$$c_{CH_3COONa} = \frac{\frac{0{,}1x}{1000}}{\frac{100+x}{1000}}\,\text{M} = \frac{0{,}1x}{100+x}\,\text{M} \text{ και}$$

$$CH_3COOH: \frac{0{,}01-\frac{0{,}1x}{1000}}{\frac{100+x}{1000}} M = \frac{10-0{,}1x}{100+x} M$$

Οπότε, εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[\text{οξύ}]}{[\text{βάση}]} \text{ ή } 10^{-5} = 10^{-5} \frac{\frac{0{,}1x}{100+x}}{\frac{10-0{,}1x}{100+x}}$$ και υπολογίζουμε

x = 50.

72. α. Σε διάλυμα NH_3 0,1 M, $K_b = 10^{-5}$ υπολογίζουμε εύκολα το pH = 11. Το διάλυμα περιέχει 0,11·0,1 mol = 0,011 mol NH_3.
β. Έστω ότι προσθέτουμε x mol HCl. Το διάλυμα γίνεται λιγότερο βασικό και έχει pH = 10 και περισσεύει βάση.
Γράφουμε την αντίδραση:

NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
0,011 mol		x mol		
x mol		x mol		x mol

Το τελικό διάλυμα περιέχει $\frac{x}{0{,}11}$ M NH_4Cl και $\frac{0{,}011-x}{0{,}11}$ M NH_3.

Χρησιμοποιούμε τη σχέση $[OH^-] = K_b \cdot \frac{[\text{βάση}]}{[\text{οξύ}]} \rightarrow$

$$10^{-4} = 10^{-5} \frac{\frac{0{,}011-x}{0{,}11}}{\frac{x}{0{,}11}}$$ και υπολογίζουμε εύκολα ότι x = 0,001.

73. Το H_3O^+ γιατί το H_2SO_4 είναι διπρωτικό και τα H_3O^+ προέρχονται από τους δύο ιοντισμούς.

74. Γράφουμε τους ιοντισμούς των δύο οξέων.

$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+ A^-	$HB + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+ B^-
0,05 M			0,1 M		
x M	x M	x M	y M	y M	y M

$$K_{a(HA)} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x+y)x}{0,05-x} = 4\cdot 10^{-5} \Rightarrow (x+y)x = 4\cdot 10^{-5}\cdot 0,05 \ (1)$$

$$K_{a(HB)} = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]} = \frac{(x+y)y}{0,1-y} = 10^{-5} \Rightarrow (x+y)y = 0,1\cdot 10^{-5} \ (2)$$

Προσθέτουμε κατά μέλη τις (1) και (2):
$(x + y)^2 = 0,2\cdot 10^{-5} + 0,1\cdot 10^{-5} = 3\cdot 10^{-6} \rightarrow (x + y) = 1,73\cdot 10^{-3} = [H_3O^+]$

75. α. Γράφουμε τους ιοντισμούς των δύο οξέων:

$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+ +	A^-	$HB + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+ +	B^-
0,1 M			0,1 M		
x M	x M	x M	y M	y M	y M
(0,1 – x) M	x M	x M	(0,1 – y) M	y M	y M

$pH = 1 \rightarrow x + y = 0,1 \ (1)$

$$\left.\begin{aligned} K_{a(HA)} &= 0,2 = \frac{(x+y)x}{0,1-x} = \frac{0,1\cdot x}{0,1-x} \ (2) \\ K_{a(HB)} &= \frac{(x+y)y}{0,1-y} = \frac{0,1y}{0,1-y} \ (3) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{aligned} x &= \frac{0,2}{3} \\ y &= \frac{0,1}{3} \end{aligned}$$

και υπολογίζουμε την $K_{a(HB)} = \dfrac{0,1\cdot\frac{0,1}{3}}{0,1\cdot\frac{0,1}{3}} = 0,05$

β. Επειδή $K_{a(HA)} > K_{a(HB)}$ το οξύ HA είναι ισχυρότερο από το HB.

76. α. Σωστό, από τον ορισμό του ρυθμιστικού διαλύματος.
β. Λάθος, γιατί περιέχει ουσιαστικά μόνο τη βάση F^-
γ. Σωστό, γιατί περιέχει τη βάση NH_3 και το συζυγές οξύ της NH_4^+
δ. Λάθος, γιατί περιέχει ουσιαστικά μόνο το οξύ NH_4^+.

77. α. Ναι
β. Ναι
γ. Όχι, γιατί περιέχει δύο οξέα, NH_4^+ και HCl

δ. Ναι, γιατί περιέχει το οξύ H_2S και τη συζυγή του βάση HS^-
ε. Όχι, γιατί περιέχει δύο βάσεις CH_3COO^- και OH^-.

78. NH_3 0,1 M – NH_4Cl 0,1 M → pH = 9
HF 1 M – NaF 0,1 M → pH = 3
NH_3 1 M – NH_4Cl 0,1 M → pH = 10
(αυτά είναι ρυθμιστικά διαλύματα των οποίων το pH υπολογίζεται εύκολα)
HCl 0,1 M – NaCl 0,1 M → pH = 1, γιατί το NaCl δεν επηρεάζει το pH HCl 0,1 M που είναι ίσο με 1.

79. Στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 0,2 L έχουμε:

$$c_{CH_3COOH} = 0{,}1\,\text{M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{n}{V} = \frac{\frac{3{,}28}{82}\,\text{mol}}{0{,}2\,\text{L}} = 0{,}2\,\text{M}$$

και $[H_3O^+] = K_a \cdot \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 2 \cdot 10^{-5}\,\dfrac{0{,}1}{0{,}2} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 5$

80. Στο τελικό διάλυμα:

$$\left.\begin{aligned} c_{NH_3} &= \frac{n}{V} = \frac{2 \cdot 0{,}5\,\text{mol}}{(2+8)\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M} \\ c_{NH_4Cl} &= \frac{n'}{V} = \frac{8 \cdot 0{,}125\,\text{mol}}{(2+8)\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M} \end{aligned}\right\} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 9$$

81. α. Από την σχέση:

$[H_3O^+] = K_a \cdot \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ έχουμε $K_a = 10^{-5}\,\dfrac{0{,}1}{0{,}1} = 10^{-5}$

Στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 20 L

$$c_{CH_3COOH} = \frac{c_{\alpha\rho\chi}}{10} = 0{,}01\,\text{M}$$

$$c_{CH_3COONa} = \frac{c_{\alpha\rho\chi}}{10} = 0{,}01\,\text{M}$$

Εύκολα υπολογίζουμε: $[H_3O^+] = 10^{-5}\frac{0,01}{0,01} = 10^{-5} \rightarrow pH = 5$

γ. Προσθέτουμε 0,003 mol NaOH και γίνεται η αντίδραση:

CH_3COOH +	NaOH	$\rightarrow CH_3COONa + H_2O$
0,2 mol	0,003 mol	0,2 mol
0,003 mol	0,003 mol	0,003 mol
0,197 mol	-	0,203 mol

$$[H_3O^+] = 10^{-5}\frac{\frac{0,197}{2}}{\frac{0,203}{2}} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 5,005$$

δ. Προσθέτουμε 8·0,001 mol HCl και γίνεται η αντίδραση:

CH_3COONa +	HCl	$\rightarrow CH_3COOH + NaCl$
0,2 mol	0,008 mol	0,2 mol
0,008 mol	0,008 mol	0,008 mol
0,192 mol	-	0,208 mol

$$[H_3O^+] = 10^{-5}\frac{\frac{0,208}{10}}{\frac{0,192}{10}} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 4,97$$

82. Έστω ότι προσθέτουμε x mol NaOH σε 2 L διαλύματος NH_4Cl 0,1 M που έχει pH = 5 ή $[H_3O^+] = 10^{-5}$

α. Υπολογίζουμε την $K_{b\text{-}NH3}$:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 M 0,1 M

	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons$	$NH_3 + H_3O^+$
	0,1 M	
	10^{-5} M	10^{-5} M 10^{-5} M
	$(0,1-10^{-5})$M	10^{-5} M 10^{-5} M

$$K_{b(NH_4^+)} = \frac{10^{-5}10^{-5}}{0,1-10^{-5}} = 10^{-9} \text{ και } K_{b(NH_3)} = \frac{K_w}{K_{b(NH_4^+)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$$

β. Γίνεται η αντίδραση:

NH_4Cl +	NaOH	$\rightarrow$ NaCl +	NH_3 +	H_2O
0,2 mol	x mol			
x mol	x mol		x mol	

(0,2 – x) mol - x mol

Αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH γιατί το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό και πρέπει να περιέχει NH_4Cl και NH_3. Επειδή το τελικό διάλυμα έχει pH = 9.

$$[OH^-] = 10^{-5} = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{-5} \frac{x}{0,2 - x}$$

Εύκολα υπολογίζουμε x =0,1.

83. x L διάλυμα $HClO_2$ 0,9 M περιέχουν 0,9x mol $HClO_2$
y L διάλυμα $NaClO_2$ 0,3 M περιέχουν 0,3y mol $NaClO_2$

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HClO_2]}{[ClO_2^-]} \Rightarrow 10^{-7} = 10^{-6} \frac{\frac{0,9x}{x+y}}{\frac{0,3y}{x+y}} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{1}{30}$$

84. α., δ. Λάθος, γιατί όχι οποιασδήποτε
β. Λάθος, γιατί η $[H_3O^+]$ του ρυθμιστικού διαλύματος είναι μικρότερη από την $[H_3O^+]$ του διαλύματος HA.
γ. Σωστό.

85. x L διαλύματος CH_3COOH 0,1 M → 0,1x mol CH_3COOH
y L διαλύματος NaOH 0,2 M → 0,2y mol NaOH
Επειδή το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό, αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH και περισσεύει CH_3COOH.

CH_3COOH	+ NaOH	→ $CH_3COONa + H_2O$
0,1x mol	0,2y mol	0,2 mol
0,2y mol	0,2y mol	0,2y mol
(0,1x–0,2y)mol	-	0,2y mol

$$[H_3O^+] = 10^{-5} = 10^{-5} \frac{\frac{0,1x - 0,2y}{x+y}}{\frac{0,2y}{x+y}} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{4}{1}$$

86. Υπολογίζουμε την $K_{b(NH_3)}$

$$[OH^-] = K_b \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \text{ ή } 10^{-5} = K_b \frac{0,1}{0,1} \rightarrow K_b = 10^{-5}$$

Γίνεται η αντίδραση:

NH_4Cl	+	$NaOH$	$\rightarrow$	$NaCl$	+	NH_3	+	H_2O
0,4·0,1 mol		0,4·0,1 mol				0,4·0,1 mol		
0,04 mol		0,04 mol				0,04 mol		
–		–				0,08 mol		

Στο τελικό διάλυμα:

$$c_{NH_3} = \frac{n}{V} = \frac{0,08}{0,8}\,M = 0,1\,M \quad K_{b(NH_3)} = 10^{-5} \Rightarrow pH = 11$$

Το pH άλλαξε πολύ, γιατί η ποσότητα του NaOH αντέδρασε με ολόκληρη την ποσότητα του NH_4Cl.

87. Κατά την προσθήκη των λίγων σταγόνων του δείκτη HA στο διάλυμα αποκαθίσταται η ισορροπία:

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

και ισχύει ο τύπος: $K_a = \dfrac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$ (1)

Για να είναι το χρώμα κόκκινο πρέπει: $\dfrac{[HA]}{[A^-]} > 10$

Από τον τύπο 1 έχουμε: $\dfrac{[HA]}{[A^-]} = \dfrac{[H_3O^+]}{[K_a]} > 10$

ή $[H_3O^+] > K_a \cdot 10$ ή $[H_3O^+] > 10 \cdot 10^{-5}$

ή $[H_3O^+] > 10^{-4}$ άρα pH <4

β. Για να γίνει μπλε πρέπει:

$\dfrac{[HA]}{[A^-]} < \dfrac{1}{10}$ ή $\dfrac{[H_3O^+]}{[K_a]} < \dfrac{1}{10}$ ή $[H_3O^+] < 10^{-4}$

Στο διάλυμα NH_3 0,1 M $K_b = 10^{-5} \rightarrow [OH^-] = 10^{-3} \rightarrow [H_3O^+] =$
$= 10^{-11} < 10^{-6}$, άρα θα χρωματιστεί μπλε.

88. Διάλυμα HCl 0,01 M $\rightarrow$ pH = 2

Διάλυμα NaOH 0,01 M $\rightarrow$ pH = 12

Διάλυμα CH_3COOH 0,01 M $\rightarrow$ 7 > pH > 2

Διάλυμα CH_3COONa 0,01 M → 12 > pH > 7
Το μόνο διάλυμα που έχει οπωσδήποτε pH μεγαλύτερο του 10 είναι το β.

89. α. Καταναλώνονται 25 mL Δ. NaOH x M
Επομένως: $\frac{50 \cdot 0,1}{1000} = \frac{25 \cdot x}{1000} \Rightarrow x = 0,2$
Το τελικό διάλυμα περιέχει 0,005 mol CH_3COONa σε 75 mL διαλύματος και: $c_{CH_3COONa} = \frac{0,0050}{0,0750} M = \frac{0,2}{3} M$
β.Στο τελικό διάλυμα:
$[OH^-] = \sqrt{K_{CH_3COO^-} \cdot c} = \sqrt{10^{-9} \cdot \frac{0,2}{3}} = 10^{-5} \cdot 0,8$
και $[H_3O^+] = 10^{-9} \cdot 1,2$ και pH = 8,95.
γ. Χρησιμοποιούμε φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή αλλαγής pH: 8,3-10,1.

90. γ. Στο σημείο εξουδετέρωσης επειδή $K_{CH_3COOH} = K_{NH_3}$ το pH του διαλύματος θα είναι 7, οπότε ο κατάλληλος δείκτης είναι το κυανούν της βρωμοθυμόλης.

91. α. Σωστό, από τον ορισμό της διαλυτότητας.
β. Λάθος, γιατί από το K_s θα βρούμε τις διαλυτότητες και μπορεί να μην ισχύει η πρόταση.
γ. Σωστό, από τον ορισμό της διαλυτότητας.
δ. Λάθος, βλέπε το β.

92. AgCl: 10^{-5} M → 10^{-10}
$Mg(OH)_2$: 10^{-4} M → $4 \cdot 10^{-12}$
$Fe(OH)_2$: 10^{-5} M → $4 \cdot 10^{-15}$
$Al(OH)_3$: 10^{-8} M → $2,7 \cdot 10^{-31}$

93. Η διαλυτότητα του $BaSO_4$ είναι $\frac{0,00256}{233} mol \cdot L^{-1} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot L^{-1}$.
Το K_s είναι $(1,1 \cdot 10^{-5})^2 = 1,21 \cdot 10^{-10}$

94. Από την τιμή του K_s υπολογίζουμε τη διαλυτότητα του CaF_2:

$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$

x M 2x M

$K_s = 4\cdot10^{-12} \rightarrow x\cdot(2x)^2 = 4\cdot10^{-12} \rightarrow x = 10^{-4}$

Διαλύονται 10^{-4} mol σε 1 L H_2O ή $10^{-4}\cdot100\cdot78$ g = 0,78 g σε 100 L H_2O.

95. Το NaA είναι ευδιάλυτο και διίσταται πλήρως:

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Το BA είναι δυσδιάλυτο και διίσταται:

$BA(s) \rightleftharpoons B^+ + A^-$

10^{-8} M 10^{-8} M 10^{-8} M

$K_s = 10^{-8}(10^{-1} + 10^{-8}) = 10^{-9}$

96. Από την K_s του AgCl υπολογίζουμε εύκολα ότι η διαλυτότητά του στο νερό είναι 10^{-5} M. Από την K_s του Ag_2CrO_4 υπολογίζουμε τη διαλυτότητά του: $4y^3 = 4\cdot10^{-12} \rightarrow y = 10^{-4}$ άρα μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό έχει ο Ag_2CrO_4.

97. pH = 10, άρα pOH = 4 και $[OH^-] = 10^{-4}$.

Το $Mn(OH)_2$ διίσταται πλήρως:

$Mn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^-$

x M x M 2xM

$2x = 10^{-4}$ και $K_s = x\cdot(2x)^2 = \frac{10^{-4}}{2}(10^{-4})^2 = 5\cdot10^{-13}$

98. Από την K_s του CaF_2 υπολογίζουμε εύκολα ότι η διαλυτότητά του είναι ίση με 10^{-4} M.

Σε 1 L διαλύονται 10^{-4} mol
x L $\frac{0,39}{78}$ mol x = 50

99. Στους 15 °C η διαλυτότητα του A_2B είναι x M και η K_s υπολογίζεται ίση με $4x^3$.

Στους 60 °C η διαλυτότητα του A_2B είναι 3x M και η K_s' υπολογίζεται ότι είναι ίση με $4(3x)^3 = 108x^3$

$108x^3 = 27 \cdot 4x^3$, άρα $K_s' = 27K_s$

100. Υπολογίζουμε τη διαλυτότητα του AgCl:
α. Στο νερό: $x^2 = 10^{-10}$ ή $x = 10^{-5}$
και τη διαλυτότητα του AgCl σε διάλυμα:

$MgCl_2$ 0,1 M: $(0,2 + y)y = 10^{-10}$ ή $y = \frac{10^{-10}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-10}$

Σε 1 L Δ. $MgCl_2$ διαλύονται $5 \cdot 10^{-10}$ mol AgCl
ω L 10^{-5} mol
και κάνοντας τις πράξεις: ω = 20000 L.

101. Για να μην καταβυθίζεται ίζημα πρέπει: $[Mg^{2+}][OH^-]^2 \leq K_s$
οπότε: $10^{-2} \cdot [OH^-]^2 \leq 9 \cdot 10^{-12}$
και $[OH^-]^2 \leq 9 \cdot 10^{-10}$ ή $[OH^-]^2 \leq 3 \cdot 10^{-5}$
Δηλαδή η μέγιστη δυνατή $[OH^-]$ για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ είναι $3 \cdot 10^{-5}$ M.
Ομοίως, για να σχηματίζεται ίζημα $[OH^-] > 3 \cdot 10^{-5}$ οπότε οριακά η ελάχιστη δυνατή $[OH^-]$ για να σχηματιστεί ίζημα είναι $3 \cdot 10^{-5}$.

102. Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, οι συγκεντρώσεις υποδιπλασιάζονται και έχουμε:

$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

$\frac{c}{2}$M $\frac{c}{2}$M c M

$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$

0,5 M 0,5 M 0,5 M

$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$

0,5 M
x M x M x M
(0,5–x) M x M x M

$K_{a(HF)} = 10^{-4} \rightarrow K_{F^-} = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-10}$

$\frac{x^2}{0,5 - x} = 10^{-10} \Rightarrow x^2 = 0,5 \cdot 10^{-10}$ ή $[OH^-]^2 = 5 \cdot 10^{-11}$

Για να μην καταβυθίζεται ίζημα πρέπει: $[Mg^{2+}][OH^-]^2 \leq 9\cdot10^{-12}$ ή

$$\frac{c}{2}5\cdot10^{-11} \leq 9\cdot10^{-12} \text{ ή } c \leq 0{,}36 \text{ M}$$

Δηλαδή, η μέγιστη δυνατή τιμή του c για να μη σχηματιστεί ίζημα $Mg(OH)_2$ είναι 0,36 M.

103. Μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, το τελικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL και $c_{Ca(NO_3)_2} = \frac{0{,}2\cdot10^{-3}}{0{,}5}\text{ M} = 4\cdot10^{-4}\text{ M}$.

$$c_{NaF} = \frac{0{,}3x}{0{,}5}\text{ M} = 0{,}6x\text{ M}$$

Το $Ca(NO_3)_2$ και το NaF διίστανται πλήρως, οπότε $[Ca^{2+}] = 4\cdot10^{-4}$ M και $[F^-] = 0{,}6x$ M.

Για να μη σχηματίζεται ίζημα, πρέπει: $[Ca^{2+}][F^-]^2 \leq K_s$ ή $4\cdot10^{-4}\cdot(0{,}6x)^2 \leq 10^{-11}$ ή $x \leq 2{,}63\cdot10^{-4}$.

Η μέγιστη δυνατή τιμή του x για να μη σχηματίζεται ίζημα CaF_2 είναι $2{,}63\cdot10^{-4}$.

104. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL και:

$$c_{BaCl_2} = \frac{0{,}4\cdot10^{-5}}{0{,}5}\text{ M} = 8\cdot10^{-6}\text{ M}.$$

$$c_{K_2SO_4} = \frac{0{,}1\cdot10^{-4}}{0{,}5}\text{ M} = 2\cdot10^{-5}\text{ M}$$

Στο διάλυμα αυτό έχουμε: $[Ba^{2+}] = 8\cdot10^{-6}$ M και $[SO_4^{2-}] = 2\cdot10^{-5}$ M.

Για να μη σχηματίζεται ίζημα η μέγιστη δυνατή τιμή για το $Q_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ είναι ίση με K_s, οπότε $K_s = 8\cdot10^6\cdot2\cdot10^{-5} =$
$= 16\cdot10^{-11} = 1{,}6\cdot10^{-10}$.

105. Κατά τη στιγμή της ανάμιξης οι συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 400 mL είναι:

$$c_{Ba(NO_3)_2} = \frac{0{,}2\cdot2\cdot10^{-2}}{0{,}4}\text{ M} = 10^{-2}\text{ M}.$$

$$c_{K_2SO_4} = \frac{0,2 \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{0,4} M = 10^{-6} M$$

Στο διάλυμα αυτό έχουμε:
$[Ba^{2+}] = 10^{-2}$ M, $[SO_4^{2-}] = 10^{-6}$ M.
Το $Q_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-2} \cdot 10^{-6} = 10^{-8} > 10^{-9}$
Σχηματίζεται ίζημα και υπολογίζουμε την ποσότητά του.

$$\begin{array}{ccccc} BaSO_4 & \rightleftharpoons & Ba^{2+} & + & SO_4^{2-} \\ & & 10^{-2}\ M & & 10^{-6}\ M \\ x\ M & & x\ M & & x\ M \\ \hline & & (10^{-2}-x)M & & (10^{-6}-x)M \end{array}$$

$K_s = 10^{-9} = (10^{-2} - x) \cdot (10^{-6} - x)$ ή $10^{-9} = 10^{-2} \cdot (10^{-6} - x)$
ή $10^{-6} - x = 10^{-7}$ ή $x = 10^{-6} - 10^{-7} = 9 \cdot 10^{-7}$,
δηλαδή σχηματίζονται $9 \cdot 10^{-7}$ mol $BaSO_4$ ανά L διαλύματος ή $0,4 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ mol $BaSO_4$ = $3,6 \cdot 10^{-7}$ mol $BaSO_4$ στα 400 mL του τελικού διαλύματος.

106. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 30 mL με συγκεντρώσεις:

$$c_{MCl} = \frac{0,2}{3} M$$

$$c_{NaOH} = \frac{0,1}{3} M$$

$$\begin{array}{ccccc} MCl & \rightarrow & M^+ & + & Cl^- \\ \frac{0,2}{3} M & & \frac{0,2}{3} M & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} NaOH & \rightarrow & Na^+ & + & OH^- \\ \frac{0,1}{3} M & & & & \frac{0,1}{3} M \end{array}$$

Σχηματίζεται ίζημα MOH, άρα:

$$\begin{array}{ccccc} MOH(s) & \rightleftharpoons & M^+ & + & OH^- \\ & & \frac{0,2}{3} M & & \frac{0,1}{3} M \\ & & x\ M & & x\ M \\ \hline & & \left(\frac{0,2}{3} - x\right) M & & \left(\frac{0,1}{3} - x\right) M \end{array}$$

$pH = 8 \rightarrow \frac{0,1}{3} - x = 10^{-6}$ και

$$K_s = \left(\frac{0,2}{3} - x\right)\left(\frac{0,1}{3} - x\right) = \left(\frac{0,1}{3} + \frac{0,1}{3} - x\right)\left(\frac{0,1}{3} - x\right) =$$

$$= \left(\frac{0,1}{3} + 10^{-6}\right)10^{-6} = \frac{0,1}{3} \cdot 10^{-6} = \frac{10^{-7}}{3}$$

107. α. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 6 L με συγκεντρώσεις:

$c_{Pb(NO_3)_2} = 0,02\,M$ και $c_{NaCl} = 0,03\,M$

$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$

0,02 M 0,02 M

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

0,03 M 0,03 M

Καταβυθίζεται το 50% των Pb^{2+}.

	Pb^{2+}	+ $2Cl^-$ $\rightleftharpoons$	$PbCl_2(s)$
	0,02 M	0,03 M	
	0,01 M	0,02 M	
τελικά:	0,01 M	0,01 M	

$K_{s(PbCl_2)} = 0,01 \cdot (0,01)^2 = 10^{-6}$

β. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 6 L με συγκεντρώσεις:

$c_{Pb(NO_3)_2} = 0,02\,M$ και $c_{NaCl} = 5 \cdot 10^{-4}\,M$

$Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb^{2+} + 2NO_3^-$

0,02 M 0,02 M

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

$5 \cdot 10^{-4}$ M $5 \cdot 10^{-4}$ M

$Q_{s(PbCl_2)} = 0,02 \cdot (5 \cdot 10^{-4})^2 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 25 \cdot 10^{-8} = 5 \cdot 10^{-7} < 10^{-6}$

Άρα, δε σχηματίζεται ίζημα $PbCl_2$.

108. Υπολογίζεται εύκολα ότι στο διάλυμα $[OH^-] = 10^{-4}$ και $[H^+] = 10^{-10}$, άρα:

α. Λάθος

β. Σωστό

γ. Λάθος, γιατί το διάλυμα NH_4Cl είναι όξινο

δ. Σωστό, μόνο αν $K_{a(HA)} = 10^{-10}$.

109. α. $HCl \rightarrow 1$

$NaA \rightarrow 10$

$NaCl \rightarrow 7$

$NH_3 \rightarrow 11$

$NH_4Cl \rightarrow 5$

β. Το διάλυμα NaA έχει pH = 10.

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

0,1 M 0,1 M

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

0,1 M		
x M	x M	x M = 10^{-4} M
(0,1–x)M	x M	x M

$$K_{A^-} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{0,1} = 10^{-7} \quad \text{οπότε } K_{HA} = \frac{K_w}{K_{A^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$$

γ. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 2 L και κατά τη στιγμή της ανάμιξης έχουμε:

$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$

$\frac{10^{-2}}{2}$ M $\frac{10^{-2}}{2}$ M

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

$\frac{0,1}{2}$ M $\frac{0,1}{2}$ M

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$\frac{0,1}{2}$ M

y M y M y M

$$K_{A^-} = 10^{-7} = \frac{y^2}{\frac{0,1}{2} - y} \Rightarrow y^2 = \frac{10^{-8}}{2}$$

Το $Q_{s\text{-}Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = \frac{10^{-2}}{2}\frac{10^{-8}}{2} = \frac{10^{-10}}{4} > K_s$

Άρα σχηματίζεται ίζημα $Mg(OH)_2$.

110. α. Διάλυμα οξέος 1 M με $\alpha = 1$ ‰ $\rightarrow K_a = 10^{-6}$

β. $[H^+] = 10^{-3}$ M $\rightarrow$ pH = 3

γ. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 8 L:

$$\left.\begin{array}{l} \text{NaA } \dfrac{0,4}{8}\text{M} = 0,05\text{ M} \\ \text{HA } \dfrac{4}{8}\text{M} = 0,5\text{ M} \\ K_{HA} = 10^{-6} \end{array}\right\} [H^+] = 10^{-6}\dfrac{0,5}{0,05} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 5 \text{ και } a = \dfrac{10^{-5}}{0,5} = 2\cdot 10^{-5}$$

δ. Γράφουμε την αντίδραση και υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα:

NaOH	+ HA	→ NaA	+ H_2O
1 mol	2 mol		
1 mol	1 mol	1 mol	
1 mol	1 mol	1 mol	

Στο τελικό διάλυμα:

NaA 0,25 M

HA 0,25 M

$$\left.\begin{array}{l} \text{NaA } 0,25\text{ M} \\ \text{HA } 0,25\text{ M} \\ K_a = 10^{-6} \end{array}\right\} [H_3O^+] = 10^{-6} \textit{ και } \text{pH} = 6$$

111. α. Εύκολα γίνεται η αντιστοίχηση:

1γ, 2α, 3β, 4ε και 5δ.

β. Μελετάμε το διάλυμα α και υπολογίζουμε την $K_{a(HCOOH)}$.

HCOOH 1 M και pH = 2 ή $[H^+] = 10^{-2}$ M $\rightarrow K_{a(HCOOH)} = 10^{-4}$.

Αναμιγνύονται x L διαλύματος NaOH 1 M με y L διαλύματος HCOOH 1 M.

Γίνεται αντίδραση και περισσεύει HCOOH γιατί το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό.

HCOOH	+ NaOH	→ HCOONa	+ H_2O
y mol	x mol		
x mol	x mol	x mol	

(y – x) mol – x mol

Στο τελικό διάλυμα:

$$\left.\begin{array}{l} HCOOH: \dfrac{x-y}{x+y} M \\ HCOONa: \dfrac{x}{x+y} M \\ pH = 4 \text{ ή } [H^+] = 10^{-4} M \end{array}\right\} [H_3O^+] = K_a \frac{[\text{οξύ}}{[\text{άάλας}} \Rightarrow 10^{-4} = 10^{-4} \frac{\frac{x-y}{x+y}}{\frac{x}{x+y}} \Rightarrow$$

y = 2x

112. Στο αρχικό διάλυμα της NH_3 που έχει pH = 11:

α. Προσθέτουμε ποσότητα HCl οπότε σχηματίζεται διάλυμα με pH < 11: Λάθος.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα και σχηματίζεται πιο αραιό διάλυμα με

pH < 11: Σωστό.

γ. Προσθέτουμε NH_4Cl οπότε λόγω επίδρασης κοινού ιόντος ελαττώνεται ο βαθμός ιοντισμού της NH_3: οπωσδήποτε σωστό.

δ. Υπολογίζουμε την $K_{BOH} = 10^{-4}$. Άρα η BOH είναι ισχυρότερη από την NH_3: οπωσδήποτε λάθος.

113. α. Η βάση BOH είναι ασθενής. Επειδή το διάλυμα είναι 0,01 M το pH του θα είναι μικρότερο του 12: Λάθος.

β. Αραιώνουμε το διάλυμα, οπότε το pH του διαλύματος θα μικρύνει: Λάθος.

γ. Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, ο βαθμός διάστασης της BOH θα μικρύνει άρα θα μικρύνει και το pH του διαλύματος: Σωστό.

δ. Όταν το διάλυμα εξουδετερωθεί πλήρως σχηματίζεται διάλυμα που περιέχει μόνο BCl και το pH του διαλύματος θα είναι μικρότερο του 7: Λάθος.

114. Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:

$[H_3O^+]=K_a\, C_{\text{οξ}}/C_{\text{αλ}} = K_a\ 1/1= K_a$

Προσθέτουμε x mol NaOH:

HA	+ NaOH	→ NaA	+ H_2O
2 mol	x mol	2 mol	
x mol	-	x mol	
(2–x)mol		(2+x)mol	

Στο τελικό διάλυμα:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{οξύ}]}{[\text{άλας}]} = K_a \frac{\frac{2-x}{2}}{\frac{2+x}{2}}$$

Επειδή το pH μεταβάλλεται κατά μισή μονάδα (οπωσδήποτε με την προσθήκη NaOH θα αυξηθεί το pH) και pH' = pH + 0,5 ή

$$[H_3O^+]' = [H_3O^+]\cdot 10^{0,5} \text{ ή } K_a = K_a \frac{2-x}{2+x}\cdot 10^{\frac{1}{2}} \text{ ή } \frac{2-x}{2+x} = \frac{1}{\sqrt{10}}$$

$$\text{ή } 2\sqrt{10} - \sqrt{10}x = 2 + x \text{ ή } x = \frac{2(\sqrt{10}-1)}{\sqrt{10}+1} = \frac{4,32}{4,16} = 1,038$$

115. α. $[H_3O^+] = K_a \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}} = 10^{-5} \rightarrow$ pH = 5 (Σωστό)

β. Επειδή είναι ρυθμιστικό διάλυμα, η μεταβολή του pH θα είναι πολύ μικρή (Σωστό)

γ. Προσθήκη HCl θα προκαλέσει ελάττωση στο pH (Λάθος)

δ. Πρακτικά το pH θα μείνει αμετάβλητο (Λάθος).

116. β. Στο δοχείο 4 περιέχεται το διάλυμα NH_3. Στο δοχείο 5 περιέχεται το διάλυμα NH_4Cl.

NH_3 0,1 M και pH = 11 → $K_b = 10^{-5}$

100 mL Δ. NH_3 0,1 M → 0,01 mol NH_3

100 mL Δ. NH_4Cl 0,1 M → 0,01 mol NH_4Cl

Στο τελικό διάλυμα που έχει όγκο 200 mL περιέχονται 0,01 mol NH_3 και 0,01 mol NH_4Cl, οπότε $[OH^-]$ =

$$K_b \frac{c_{\text{βασ}}}{c_{\text{οξ}}} = 10^{-5}\frac{0,005}{0,005} = 10^{-5} \text{ και pH = 9.}$$

117. α. Το διάλυμα Α υπολογίζεται ότι είναι 1 M σε NaF, οπότε:
NaF 1 M και $K_a = 10^{-4}$ ή $K_{F^-} = 10^{-10} \rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$ και pH = 9.

β.

	NaF	+ HCl	→	NaCl	+ HF
	0,02 mol	0,01 mol			
	0,01 mol	0,01 mol			0,01 mol
	0,01 mol	-			0,01 mol

Το pH του Β (HCl 1 M) είναι 0.

Στο διάλυμα Γ: $[H^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}} = 10^{-4} \dfrac{\frac{0,01}{0,03}}{\frac{0,01}{0,03}} = 10^{-4}$ και το pH του Γ είναι ίσο με 4.

γ. Στο τελικό διάλυμα περιέχεται NaF 0,5 M και MCl_2: 0,05 M.
NaF 0,5 M και $K_{F^-} = 10^{-10} \rightarrow [OH^-]^2 = 0,5 \cdot 10^{-10}$.

$MCl_2 \rightarrow M^{2+} + 2Cl^-$
0,05 M 0,05 M

Το διάλυμα είναι κορεσμένο και δεν σχηματίζεται ίζημα $M(OH)_2$ άρα $K_{s\,M(OH)2} = 0,05 \cdot 0,5 \cdot 10^{-10} = 25 \cdot 10^{-13} = 0,25 \cdot 10^{-11}$.

118. α. Και τα δύο διαλύματα είναι βασικά, pH > 7 (Λάθος)
β. Η $[OH^-]$ άρα και το pH εξαρτάται από την c (Λάθος)
γ. Η βάση $RCOO^-$ είναι ισχυρότερη της $R'COO^-$ (Λάθος)
δ. Από τη γ προκύπτει ότι το οξύ R'COOH είναι ισχυρότερο από το οξύ RCOOH (Σωστό).

119. α. Αναμιγνύουμε x mL διαλύματος HCOOH 0,1 M και y mL διαλύματος HCOONa 0,1 M.

Στο τελικό διάλυμα $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$ ή $10^{-4} = 10^{-4} \dfrac{\frac{0,1x}{x+y}}{\frac{0,1y}{x+y}}$ και

x + y = 100. Λύνουμε και βρίσκουμε x = 50, y = 50.
β. Το διάλυμα (στ) είναι ρυθμιστικό διάλυμα.
γ. Μπορούμε να αναμίξουμε διάλυμα NaOH με διάλυμα HCOOH (σε περίσσεια) ή διάλυμα HCl με διάλυμα HCOONa (σε περίσσεια).

120. α. Στο ρυθμιστικό διάλυμα έχουμε:

$$\left.\begin{array}{l} NH_3\ \ 0{,}08\,M \\ NH_4Cl\ \ 0{,}1\,M \\ K_{NH_3} = 10^{-5} \end{array}\right\} [OH^-] = 10^{-5}\,\frac{0{,}08}{0{,}1} = 8\cdot 10^{-6}$$

Το $MgCl_2$ διίσταται πλήρως:

$$\begin{array}{ccccc} MgCl_2 & \rightarrow & Mg^{2+} & + & 2Cl^- \\ 0{,}1\ M & & 0{,}1\ M & & \end{array}$$

$Q_{s\text{-}Mg(OH)_2} = 0{,}1(8\cdot 10^{-6})^2 = 64\cdot 10^{-13} < 10^{-11}$ οπότε δε σχηματίζεται ίζημα.

β. Έστω ότι προσθέτουμε x mol NH_3 οπότε στο νέο διάλυμα έχουμε:

$$\left.\begin{array}{l} NH_3\ \ (0{,}04+x)2\,M \\ NH_4Cl\ \ 0{,}1\,M \\ K_{NH_3} = 10^{-5} \end{array}\right\} [OH^-] = 10^{-5}\,\frac{(0{,}04+x)2}{0{,}1}$$

$$\begin{array}{ccccc} MgCl_2 & \rightarrow & Mg^{2+} & + & 2Cl^- \\ 0{,}1\ M & & 0{,}1\ M & & \end{array}$$

Πρέπει: $0{,}1\cdot[OH^-]^2 \geq 10^{-11}$ ή $[OH^-] \geq 10^{-5}$ ή $(0{,}04 + x)2\cdot 10^{-4} \geq 10^{-5}$

$0{,}08 + 2x \geq 10^{-1}$ ή $2x \geq 0{,}02$ και $x \geq 0{,}01$.

Άρα πρέπει να προσθέσουμε τουλάχιστον 0,01 mol NH_3 για να αρχίσει ο σχηματισμός του ιζήματος.

121. Έστω ότι x mL διαλύματος HA c M τα οποία εξουδετερώνονται από 12 mL Δ. NaOH c M, οπότε:

$$\frac{xc}{1000} = \frac{12c'}{1000}$$

Όταν προστέθηκαν 5 mL διαλύματος NaOH c' M, μετά την αντίδραση θα έχουμε:

$$\begin{array}{ccccccc} NaOH & + & HA & \rightarrow & NaA & + & H_2O \\ \frac{5c'}{1000} & & \frac{12c'}{1000} & & & & \end{array}$$

$$\frac{5c'}{1000} \qquad \frac{5c'}{1000} \qquad \frac{5c'}{1000}$$

$$\frac{7c'}{1000} \qquad \frac{5c'}{1000}$$

Στο τελικό διάλυμα: $[H_3O^+] = K_a \dfrac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{βασ}}}$

ή $10^{-5} = K_a \dfrac{\frac{7c'}{1000}}{\frac{5c'}{1000}} \Rightarrow K_a = \dfrac{5}{7}10^{-5}$

122. Θεωρούμε τα διαλύματα ΗΑ c_1 Μ, ΗΒ c_2 Μ, ΗΓ c_3 Μ, NaOH c Μ. Από τη 2η σειρά προκύπτει εύκολα: $10c_1 = 1c, 10c_2 = 16c, 10c_3 = 1c,$

και $c_1 = 0{,}1c, c_2 = 1{,}6c, c_3 = 0{,}1c$. Γνωρίζοντας τα παραπάνω από την 1η σειρά φαίνεται ότι:

Το ΗΓ είναι ισχυρότερο του ΗΑ, γιατί σε διαλύματα της ίδιας c: $c_1 = c_3$

έχουμε $pH_{HΓ} < pH_{HA}$.

Το ΗΓ είναι ισχυρότερο του ΗΒ, γιατί σε διάλυμα ΗΓ μικρότερης συγκέντρωσης από τη συγκέντρωση διαλύματος ΗΒ: $c_3 < c_2$ έχουμε: $pH_{HΓ} = pH_{HB}$.

Άρα το οξύ ΗΓ είναι το ισχυρότερο. Από την 1η και την 3η σειρά φαίνεται ότι το διάλυμα ΗΓ αραιώνεται κατά 100 φορές και μικραίνει η $[H^+]$ κατά 100 φορές: $10^{-3} = 100 \cdot 10^{-5}$.

Δηλαδή ο βαθμός διαστάσεως του ΗΓ παραμένει σταθερός και στα δύο διαλύματα, άρα $\alpha = 1$ και το ΗΓ είναι ισχυρό οξύ και επειδή

$pH = 3 \rightarrow c_3 = 10^{-3}$ και έχουμε $c_1 = 10^{-3}$ Μ, $c_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ Μ, $c = 10^{-2}$ Μ

Από το διάλυμα ΗΑ 10^{-3} Μ και με pH = 4, εύκολα υπολογίζουμε:

$K_a = \dfrac{10^{-4}}{9}$.

123. α. $Mg + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$

$\frac{0,3}{24}$ mol 0,025 mol

0,0125 mol 0,025 mol 0,0125 mol

0,0125 mol

- - 0,0125 mol

0,0125 mol

Εκλύονται 0,0125·22,4 L = 0,28 L H_2 (stp)

β. Υπολογίζουμε την $K_{a(CH_3COOH)}$:

CH_3COOH 0,05 M και pH = 3, οπότε $K_{a(CH_3COOH)} = 2\cdot10^{-5}$.

Στο διάλυμα που σχηματίζεται:

$$c_{(CH_3COO_2)Mg} = \frac{0,0025}{0,25}\,M = 0,01\,M$$

$(CH_3COO_2)Mg \rightarrow 2CH_3COO^- + Mg^{2+}$

0,01 M 0,02 M 0,01 M

οπότε: $\left.\begin{array}{l}[CH_3COO^-] = 0,02 \\ K_{CH_3COO^-} = \dfrac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}}\end{array}\right\}[OH^-] = 10^{-5,5}$ άρα pH = 8,5.

γ. Στα 250 mL του τελικού διαλύματος προσθέτουμε x mol $MgCl_2$ και περιέχονται:

CH_3COO^- 0,02 M → $[OH^-] = 10^{-5,5}$

$\left.\begin{array}{l}(CH_3COO)_2Mg\ 0,01\,M \\ MgCl_2\ \ 4x\,M\end{array}\right\}[Mg^{2+}] = 0,01 + 4x$.

Για να μη σχηματίζεται ίζημα: $(0,01 + 4x)\cdot10^{-11} = 10^{-11} \rightarrow x = 0,25$.

124. α. Υπολογίζουμε τις τιμές των K_s

$K_{sAgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-4}.10^{-6} = 10^{-10}$

$K_{sAg2CrO4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (10^{-4})^2.810^{-4} = 8.10^{-12}$

β. ι. Καταβυθίζονται 8.10^{-7} mol AgCl ή 8.10^{-7} mol Cl^-

ιι. Μένουν διαλυμένα $(10^{-6}-8.10^{-7})$ mol $Cl^- = 2.10^{-7}$ mol Cl^-

ιιι. Υπάρχουν διαλυμένα $10^{-10}/2.10^{-7}$ mol $Ag^+ = 5.10^{-4}$ mol Ag^+

ιν.Είναι διαλυμένα $8.10^{-12}/25.10^{-8}$ mol CrO_4^{2-}= $8/25.10^{-4}$ mol CrO_4^{2-}

ν. Έχουν καταβυθιστεί (8.10^{-4}-$8/25.10^{-4}$) mol CrO_4^{2-} =$7,68.10^{-4}$ mol CrO_4^{2-}

125. α. Θα σχηματιστεί πρώτα AgBr

β. Για να σχηματιστεί ίζημα AgCl πρέπει $[Ag^+]=10^{-10}/10^{-2}$ M $=10^{-8}$ M και επειδή $[Ag^+][Br^-]=10^{-13}$ θα πρέπει $[Br^-]=10^{-13}/10^{-8}$ M$=10^{-5}$ M.

γ. Έχουν καταβυθιστεί (10^{-3}-10^{-5})mol Br^-=99.10^{-5} mol Br^-

4

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

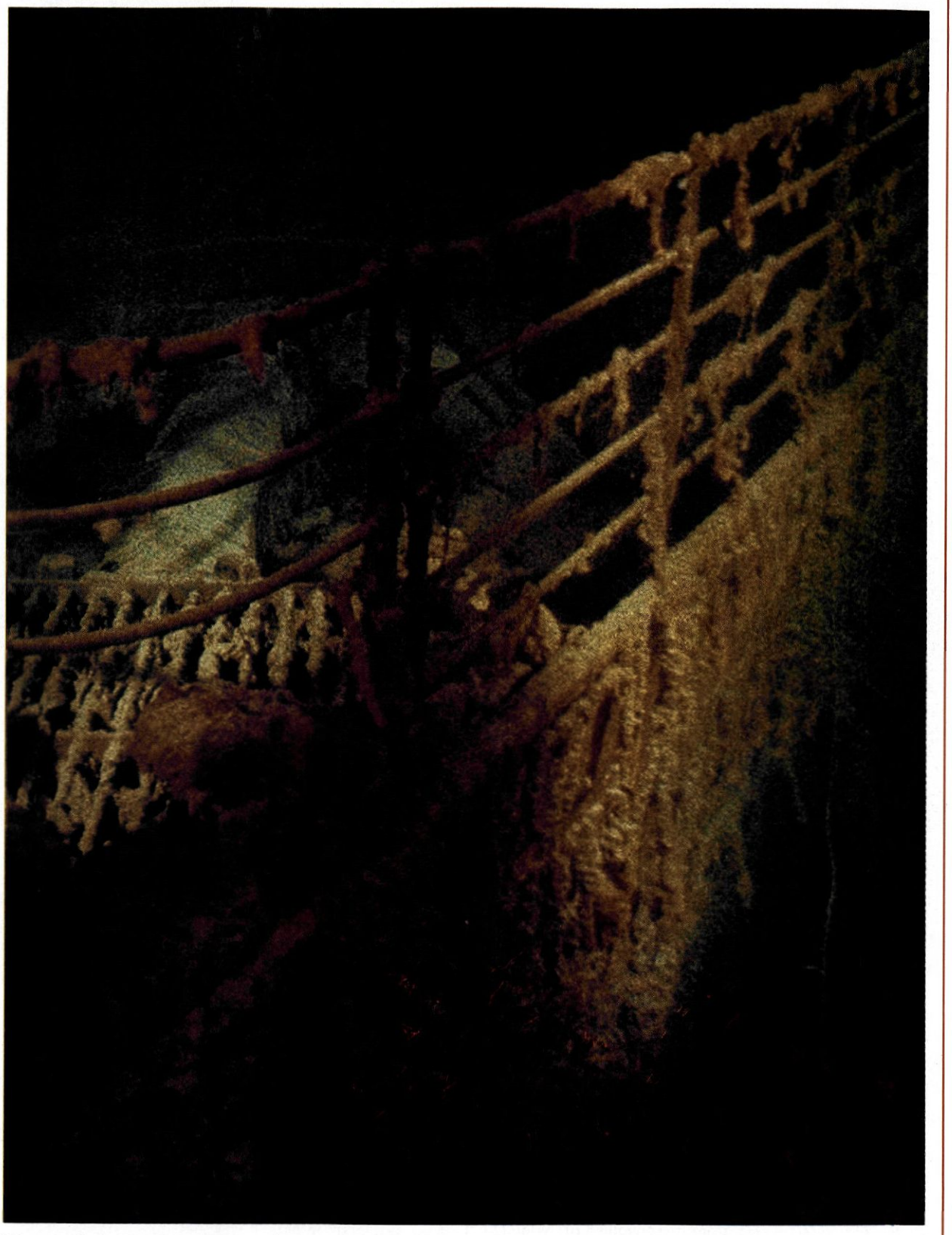
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

4.1 Γαλβανικά στοιχεία
4.2 Πρότυπο δυναμικό και εφαρμογές
4.3 Μπαταρίες
Ερωτήσεις - Προβλήματα

ΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να περιγράφεις τη δομή και τη λειτουργία ενός γαλβανικού στοιχείου. Να εξηγείς το ρόλο της γέφυρας άλατος (ηλεκτρολυτικού συνδέσμου). Να αιτιολογείς την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με τη βοήθεια χημικών αντιδράσεων.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου (E^o). Να σχεδιάζεις τη διάταξη για τον πειραματικό υπολογισμό του E^o μιας ημιαντίδρασης π.χ. Cu / Cu^{2+} με τη βοήθεια προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου. Να συσχετίζεις την τιμή του E^o ενός στοιχείου με την οξειδωτική ή αναγωγική ισχύ του και κατ' επέκταση με τη σειρά ηλεκτροθετικότητας ή ηλεκτραρνητικότητας.
- Να ορίζεις τι είναι πρότυπο δυναμικό στοιχείου (ΔE^o) και να σχεδιάζεις τη διάταξη για τον πειραματικό υπολογισμό του ΔE^o μιας αντίδρασης. Να προβλέπεις με βάση την τιμή της ΔE^o αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι μια αντίδραση οξειδοαναγωγής.
- Να εξηγείς τι είναι μπαταρίες και ταξινομείς αυτές σε κατηγορίες, δίνοντας χαρακτηριστικά παραδείγματα και εξηγώντας σε κάθε περίπτωση τη λειτουργία τους.



Η σκουριά ($Fe_2O_3.xH_20$) που φυτρώνει σαν τα μαλλιά, στη μεταλλική επιφάνεια της πλώρης του Τιτανικού είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής δράσης του σιδήρου με το λιγοστό οξυγόνο που υπάρχει σε 4000 μέτρα βάθος στο βυθό του Ατλαντικού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι: $Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e^-$ και $O_2 +4H^+ +4e^- \rightarrow 2H_2O$
Ο Fe^{2+} στη συνέχεια οξειδώνεται σε Fe^{3+} (σκουριά -$Fe_2O_3.xH_2O$). Η παρουσία των H^+, όπως φαίνεται στις χημικές εξισώσεις, είναι απαραίτητη για την δράση αυτή. Φανταστείτε ότι αν το pH της θάλασσας ήταν μεγαλύτερο του 9, τότε ο Τιτανικός δεν δε θα είχε πάθει καμιά διάβρωση.

4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό ξεπερνάμε το «μαθητικό μύθο» που θέλει την οξειδοαναγωγή σαν ένα σύνολο «στρυφνών» αντιδράσεων. Εδώ, με τη βοήθεια πάλι της ισορροπίας και της θερμοδυναμικής, απαντάμε στο ερώτημα *πότε γίνεται* μια αντίδραση οξειδοαναγωγής. Όπως στο κεφάλαιο των οξέων - βάσεων μετράμε την ισχύ με κριτήριο την K_a ή K_b, έτσι και εδώ η ισχύς των οξειδοαναγωγικών ουσιών προσδιορίζεται με βάση την τιμή του ***πρότυπου δυναμικού, E^o***. Επίσης, προσέξτε την έννοια του *οξειδοαναγωγικού ζεύγους*, που είναι σε πλήρη αντιστοιχία με αυτή του ζεύγους οξέος - συζυγούς βάσης.

Το κεφάλαιο ξεκινά «ανάποδα» από πρώτη όψη. Όμως, προτάσσει κανείς την έννοια του ***γαλβανικού στοιχείου*** ως μια πειραματική διάταξη που μετατρέπει τη χημική ενέργεια σε *ηλεκτρική*. Έτσι, εξοικειώνεται κανείς με το ***ηλεκτρόδιο*** ή ***ημιστοιχείο*** και το ***γαλβανικό στοιχείο***, που είναι συνδυασμός δύο ηλεκτροδίων. Αν ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το ***πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου*** τότε το μετρούμενο δυναμικό (κάτω από ορισμένες συνθήκες) είναι το ***πρότυπο δυναμικό E^o***. Προσεκτική ανάγνωση της τιμής του E^o και της θέσης του στον σχετικό πίνακα θα μας δώσει τη σχετική ισχύ ενός ***οξειδοαναγωγικού ζεύγους***. Έτσι, θα απαντάμε σε ερωτήσεις της μορφής «γιατί ο σίδηρος διαλύεται σε υδροχλωρικό οξύ, ενώ ο χαλκός όχι;». Και γενικότερα θα μπορούμε να προβλέπουμε αν μια αντίδραση οξείδωσης - αναγωγής μπορεί να γίνει αυθόρμητα ή όχι.

Το κεφάλαιο κλείνει με την πιο δημοφιλή εφαρμογή της ηλεκτροχημείας, τις ***μπαταρίες*** που είναι οι πιο προσιτές διατάξεις που μετατρέπουν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής σε ρεύμα ηλεκτρικό.

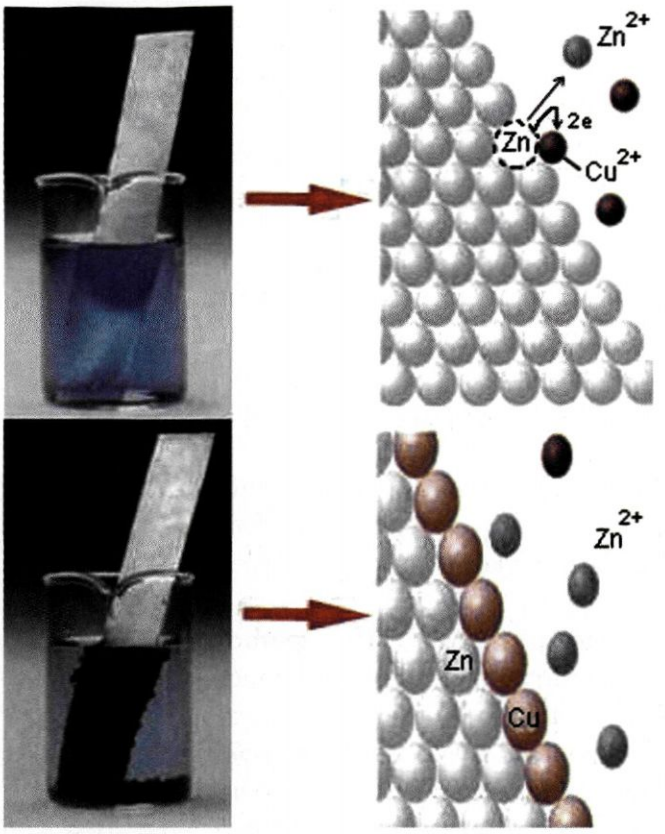
• Μη ξεχνάτε τη διαφορά μεταξύ του ηλεκτρολυτικού και του γαλβανικού στοιχείου. Στην ηλεκτρόλυση με τη βοήθεια του ηλεκτρικού ρεύματος προκαλείται μια αντίδραση (μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική). Στα γαλβανικά στοιχεία παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα με τη βοήθεια μιας αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης (μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική).

4.1 Γαλβανικά στοιχεία

Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι μία μεταφορά ηλεκτρονίων -πραγματική ή φαινομενική- η οποία γίνεται όταν έλθουν σε επαφή τα αντιδρώντα σώματα. Για παράδειγμα, αν βυθίσουμε ένα φύλλο Zn (τσίγκος) σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (γαλαζόπετρα), τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος έρχονται σε επαφή με το μεταλλικό Zn και γίνεται η αυθόρμητη αντίδραση, που είναι εξώθερμη:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Η ενέργεια που ελευθερώνεται υπό τη μορφή θερμότητας δε χρησιμοποιείται πουθενά δηλαδή «πάει χαμένη». Ας δούμε τώρα πως θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε αυτή την ενέργεια για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος δηλαδή, να τη μετατρέψουμε σε ηλεκτρική ενέργεια.



ΣΧΗΜΑ 4.1 Φύλλο Zn βυθίζεται σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+}. Τα ιόντα Cu^{2+} του διαλύματος εκφορτίζονται και επικάθονται στην επιφάνεια του μεταλλικού Zn καθώς και στον πυθμένα του δοχείου. Παράλληλα το διάλυμα αρχίζει να αποχρωματίζεται.

Η αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s),$$

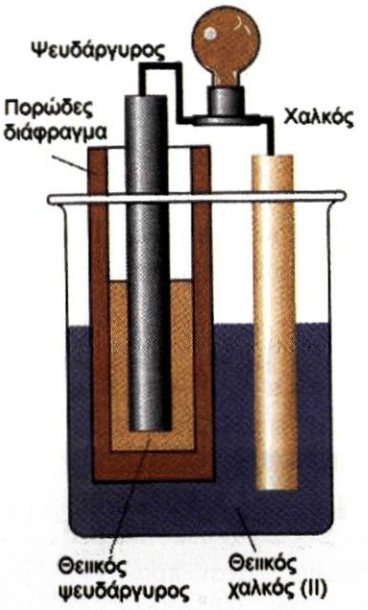
μπορεί θεωρητικά να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μία οξείδωση και μία αναγωγή:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ ημιαντίδραση οξείδωσης

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ ημιαντίδραση αναγωγής

Αν φροντίσουμε οι δύο αυτές ημιαντιδράσεις να γίνουν χωριστά, όπως φαίνεται στη διάταξη του σχήματος 4.2., τότε τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται στο έλασμα που συμβαίνει η οξείδωση του Zn, κινούνται μέσω του σύρματος προς το έλασμα του Cu, όπου συμβαίνει η αναγωγή των Cu^{2+}. Κατ΄ αυτόν τον τρόπο παράγεται ηλεκτρική ενέργεια. Η συσκευή του σχήματος 4.2 ονομάζεται ***στοιχείο Daniell*** προς τιμήν του John Daniell, ο οποίος την εφεύρε το 1836.

Μια πληρέστερη μορφή του γαλβανικού στοιχείου του Daniell είναι αυτή που φαίνεται στο σχήμα 4.3. Η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο δοχεία, το ένα περιέχει διάλυμα Zn^{2+}, όπου εμβαπτίζεται έλασμα μεταλλικού Zn (***ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Zn / Zn^{2+}***) και το άλλο Cu^{2+} με μεταλλικό Cu (***ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο Cu/ Cu^{2+}***). Τα δύο διαλύματα είναι συνδεδεμένα με ένα σωλήνα που έχει σχήμα ανάποδου ύψιλον και ο οποίος περιέχει συνήθως διάλυμα KNO_3 ή KCl ή NH_4Cl ή NH_4NO_3. Ο σωλήνας με το περιεχόμενό του ονομάζεται ***ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος*** ή γέφυρα άλατος. Το διάλυμα που περιέχεται στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο δε διαρρέει γιατί εμποδίζεται από ένα πορώδες υλικό, όπως πορώδη ύαλο (fritte) ή υαλοβάμβακα.



ΣΧΗΜΑ 4.2 Το **στοιχείο Daniell** αποτελείται από φύλλα Zn και Cu βυθισμένα σε υδατικό διάλυμα που περιέχει Cu^{2+} π.χ. $CuSO_4$ και ιόντα Zn^{2+} π.χ. $ZnSO_4$, αντίστοιχα. Τα δύο διαλύματα έρχονται σε επαφή μεταξύ τους μέσω πορώδους διαφράγματος, με τη βοήθεια του οποίου κλείνει το ηλεκτρικό κύκλωμα.

Όταν συνδέσουμε τα δύο ηλεκτρόδια με έναν αγωγό, στον οποίο έχει παρεμβληθεί ένα βολτόμετρο, διαπιστώνουμε ότι συμβαίνουν τα εξής: το φύλλο του μεταλλικού Zn διαλύεται ενώ αποτίθεται Cu στο φύλλο του μεταλλικού Cu. Η συγκέντρωση Zn^{2+} αυξάνεται στο διάλυμα των Zn^{2+} και η συγκέντρωση Cu^{2+} ελαττώνεται στο διάλυμα Cu^{2+}.

Αναλυτικά δηλαδή συμβαίνουν τα εξής:

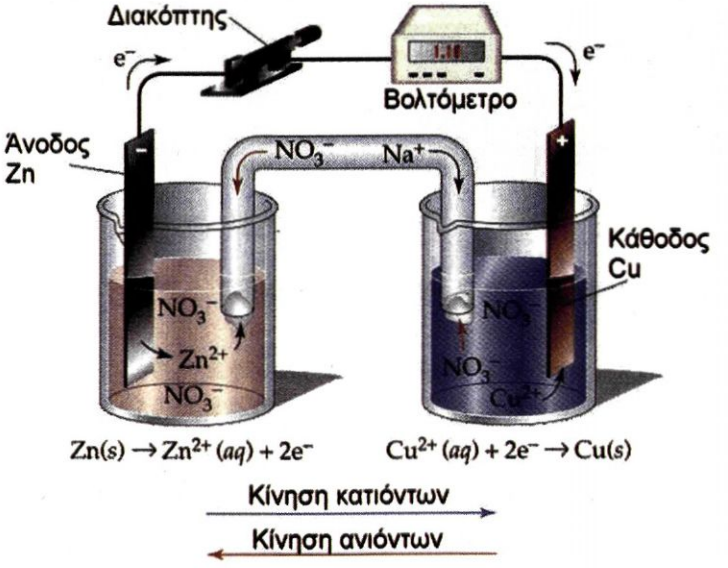
Άνοδος (-): οξείδωση στο ηλεκτρόδιο Zn, $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Κάθοδος (+): αναγωγή στο ηλεκτρόδιο Cu, $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

Τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ηλεκτρόδιο του Zn στο ηλεκτρόδιο του Cu. Οι αντιδράσεις αυτές συνεχίζονται όσο το κύκλωμα είναι κλειστό και τα αντιδρώντα σώματα δεν έχουν εξαντληθεί.

• Για το γαλβανικό στοιχείο πρέπει συνοπτικά να θυμόμαστε ότι οξείδωση λαμβάνει χώρα στην άνοδο και αναγωγή στην κάθοδο. Το ηλεκτρικό κύκλωμα κλείνει με την κίνηση ιόντων μέσα στο διάλυμα και στον ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.
Άνοδος λοιπόν είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση και κάθοδος αυτό στο οποίο γίνεται αναγωγή. Και αυτό ανεξάρτητα με την πολικότητα (±) του ηλεκτροδίου.

• Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ονομάζεται και **γέφυρα άλατος (salt bridge).**



ΣΧΗΜΑ 4.3 Διαγραμματική απεικόνιση του στοιχείου Daniell και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Τα δύο διαλύματα συνδέονται με ηλεκτρολυτικό σύνδεσμο.

Ο ρόλος του ηλεκτρολυτικού συνδέσμου (γέφυρα άλατος)

➢ *Η γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ιόντων μεταξύ των δύο ημιστοιχείων, ώστε να κλείσει το κύκλωμα.*

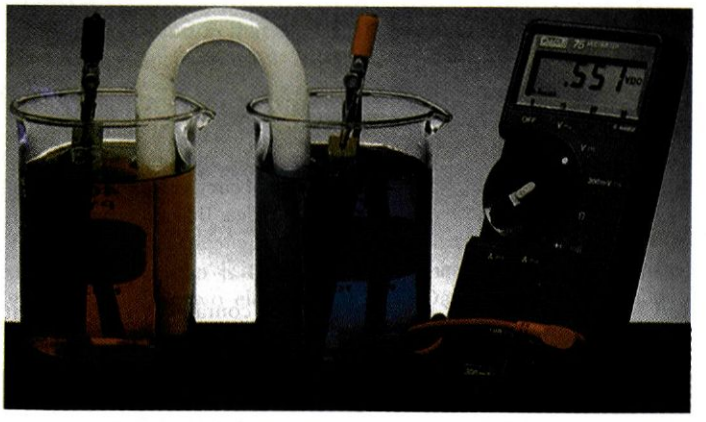
Πιο αναλυτικά στην περίπτωση του στοιχείου Daniell η γέφυρα άλατος παίζει τον εξής ρόλο:

Αρχικά το διάλυμα Zn^{2+} είναι ηλεκτρικά ουδέτερο γιατί τα αρνητικά φορτία των SO_4^{2-} είναι απολύτως ίσα με τα θετικά φορτία των Zn^{2+}. Με τη δημιουργία των Zn^{2+}, λόγω οξείδωσης του Zn, το διάλυμα αναμένεται να φορτιστεί θετικά. Αντίθετα, στο διάλυμα του ηλεκτρόδιου Cu φτάνουν ηλεκτρόνια τα οποία ανάγουν Cu^{2+} και ελαττώνουν τη συγκέντρωση του. Έτσι αναμένεται το διάλυμα του Cu^{2+} να φορτιστεί αρνητικά.

Τέτοιος όμως διαχωρισμός ηλεκτρικών φορτίων δεν είναι εύκολο να υπάρξει ή απαιτεί δαπάνη σημαντικού ποσού ενέργειας. Έτσι, πρακτικά δε θα μπορούσε να λειτουργήσει το γαλβανικό στοιχείο. Η χρησιμότητα της γέφυρας άλατος, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.3, είναι να εμποδίζει αυτή τη συσσώρευση φορτίων στα δύο δοχεία. Αυτό επιτυγχάνεται με μετακίνηση θετικών ιόντων προς στο δεξιό δοχείο και αρνητικών στο αριστερό.

Αν δε γινότανε αυτή η μετακίνηση ιόντων, τα φορτία που θα συσσωρεύονταν στα δύο δοχεία θα προκαλούσαν άμεση διακοπή στη ροή των ηλεκτρονίων και η αντίδραση θα σταματούσε. Η γέφυρα, δηλαδή, άλατος δε συμμετέχει στη χημική αντίδραση, αλλά είναι απαραίτητη για τη δημιουργία του στοιχείου.

Στα συνηθισμένα στοιχεία, δηλαδή, στις μπαταρίες που χρησιμοποιούμε στο σπίτι, η επαφή μεταξύ των δύο διαλυμάτων γίνεται με μία πορώδη μεμβράνη που επιτρέπει στα ιόντα να κινούνται μεταξύ των δύο διαλυμάτων. Να σημειωθεί ότι μια μπαταρία είναι ένα ή περισσότερα εν σειρά συνδεδεμένα γαλβανικά στοιχεία.



ΣΧΗΜΑ 4.4 Το στοιχείο Daniell στο εργαστήριο.

Συμβολισμός γαλβανικού στοιχείου

Στο γαλβανικό στοιχείο Daniell που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$, επιτελούνται οι εξής επιμέρους ημιαντιδράσεις:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ οξείδωση - άνοδος

$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ αναγωγή -κάθοδος

Το στοιχείο αυτό συμβολίζεται ως εξής:

$Zn(s) \,|Zn^{2+}(aq)\|Cu^{2+}(aq)|Cu(s)$

άνοδος *κάθοδος*

Η διπλή γραμμή συμβολίζει τη γέφυρα άλατος που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια, ενώ η απλή κάθετη γραμμή συμβολίζει το διαχωρισμό μεταξύ της στερεής φάσης (μέταλλο) και της υγρής(διάλυμα) φάσης. Αριστερά γράφουμε την άνοδο, όπου γίνεται η οξείδωση και δεξιά την κάθοδο, όπου γίνεται η αναγωγή.

Η μέθοδος των ιόντων ηλεκτρονίων ή των ημιαντιδράσεων

Στη Β΄ Λυκείου μάθαμε να συμπληρώνουμε αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με τη μέθοδο μεταβολής του αριθμού οξείδωσης. Για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της οξειδοαναγωγής και της λειτουργίας των γαλβανικών στοιχείων είναι απαραίτητο να μάθουμε να συμπληρώνουμε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής ως άθροισμα μιας ημιαντίδρασης οξείδωσης και μιας ημιαντίδρασης αναγωγής. Στην περίπτωση αυτή φροντίζουμε όσα ηλεκτρόνια αποβάλλει το αναγωγικό για να οξειδωθεί, τόσα να προσλαμβάνει το αναγωγικό για να αναχθεί.

• Συμπλήρωση ημιαντιδράσεων:

$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

όμοια

$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$

Παράδειγμα 4.1

Την αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$$2KMnO_4 + 5SnCl_2 + 16HCl \longrightarrow 5SnCl_4 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

την οποία συμπληρώσαμε κατά τα γνωστά στη Β΄ Λυκείου, θα τη συμπληρώσουμε με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων ως εξής:

$$2 \cdot \left(MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \right)$$
$$5 \cdot \left(Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^- \right)$$
$$2MnO_4 + 5Sn^{2+} + 16H^+ \longrightarrow 5Sn^{4+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

• Από την ιοντική μορφή της αντίδρασης του παραδείγματος 4.1 περνάμε εύκολα στην μοριακή που δίνεται αρχικά.

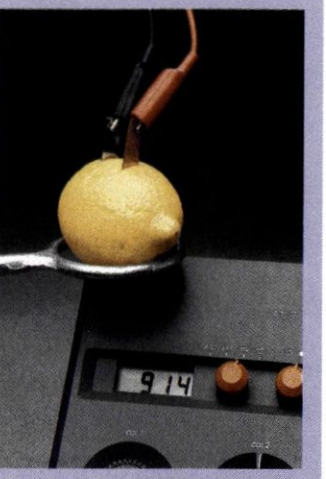
Εφαρμογή

Να γραφεί η οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από διάλυμα $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον (παρουσία H^+).

Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου - Πρότυπο δυναμικό στοιχείου

➢ *Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου, ονομάζεται η διαφορά δυναμικού στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου, όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.*

Το δυναμικό του στοιχείου συμβολίζεται με ΔE. Το πρότυπο δυναμικό του στοιχείου, που συμβολίζεται με $\Delta E°$, αναφέρεται σε πρότυπη κατάσταση. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση c = 1 M.



Αυτοσχέδιο γαλβανικό στοιχείο με τη βοήθεια ενός λεμονιού και δύο συρμάτων Zn, Cu . Το δυναμικό αυτού του στοιχείου είναι περίπου 914 mV.

Πρόσημο του πρότυπου δυναμικού $\Delta E°$

Με βάση την τιμή του πρότυπου δυναμικού $\Delta E°$ ενός στοιχείου μπορούμε να προβλέψουμε αν γίνεται αυθόρμητα ή όχι η αντίστοιχη αντίδραση οξειδοαναγωγής. Δηλαδή, έχουμε:

Αν $\Delta E° > 0$, τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν $\Delta E° < 0$, τότε η αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα αριστερά (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν $\Delta E° = 0$, τότε το σύστημα είναι σε χημική ισορροπία (σε πρότυπη κατάσταση).

Αν είχαμε λοιπόν ένα πίνακα με τα πρότυπα δυναμικά όλων των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής $\Delta E°$, θα μπορούσαμε με βάση τις τιμές αυτού να προβλέψουμε αν μία αντίδραση γίνεται αυθόρμητα ή όχι σε πρότυπη κατάσταση. Ένας τέτοιος πίνακας όμως θα ήταν ένα πολυσέλιδο βιβλίο και θα δυσκόλευε τα πράγματα. Θα ήταν πολύ πιο απλό να πάρουμε ως βάση ένα πίνακα με τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων αναγωγής και οξείδωσης $E°$. Αν γνωρίζουμε τα πρότυπα δυναμικά των δύο ημιαντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής, στις οποίες χωρίζεται η αντίδραση οξειδοαναγωγής, τότε το κανονικό δυναμικό του στοιχείου υπολογίζεται με βάση τη σχέση: $\Delta E° = E°_{\text{οξείδωσης}} + E°_{\text{αναγωγής}}$

Παράδειγμα 4.2

Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό $\Delta E°$ του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση:

$$Mg(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2{,}37\ V$$

$$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$

ΛΥΣΗ

Χωρίζουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής με βάση την οποία λειτουργεί το γαλβανικό στοιχείο σε δύο ημιαντιδράσεις:

$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^o_{οξειδ} = -(-2,37\ V)$

$2Ag^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s)$ $\quad E^o_{αναγ} = 0,80\ V$

και $\Delta E^o = E^o_{οξειδ} + E^o_{αναγ} = 2,37\ V + 0,80\ V = 3,17\ V$

Εφαρμογή

Να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό ΔE^o του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αντίδραση:

$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$

αν είναι γνωστά τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$ $\quad E^o = -0,28\ V$

$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$ $\quad E^o = -0,25\ V$

(ΔE^o = +0,03 V)

4.2 Πρότυπο δυναμικό και εφαρμογές

Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου E^o
Δυναμικό οξείδωσης -Δυναμικό αναγωγής

Το πρότυπο δυναμικό μιας ημιαντίδρασης αναγωγής ή μιας ημιαντίδρασης οξείδωσης δεν μπορεί να μετρηθεί πειραματικά με ένα βολτόμετρο. Είναι προφανές ότι είναι αδύνατο σ' ένα γαλβανικό στοιχείο να λαμβάνει χώρα μία μόνο ημιαντίδραση. Για να μετρηθεί λοιπόν το δυναμικό μιας ημιαντίδρασης πρέπει να πάρουμε ως βάση το δυναμικό μιας άλλης, πρότυπης ημιαντίδρασης.

Μπορούμε να ορίσουμε ως ***ημιαντίδραση αναφοράς,*** της οποίας το πρότυπο δυναμικό E^o θεωρείται ίσο με μηδέν, την ημιαντίδραση :

$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ $\quad E^o = 0$

Το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:

$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ $\quad E^o_{αναγ.}$

ονομάζεται ***πρότυπο δυναμικό αναγωγής***.

Το κανονικό δυναμικό της ημιαντίδρασης:

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^o_{οξειδ.}$

ονομάζεται ***πρότυπο δυναμικό οξείδωσης***.

Προφανώς ισχύει η σχέση: $E^o_{οξειδ.} = -E^o_{αναγ.}$

• Όταν θέλουμε να μετρήσουμε το υψόμετρο που βρίσκεται ένας τόπος ορίζουμε αυθαίρετα ότι η επιφάνεια της θάλασσας έχει υψόμετρο h = 0 m και με βάση αυτό λέμε ότι η πλατεία Ομονοίας έχει h = 30 m, η κορυφή του Ολύμπου έχει h = 2917 m και ορισμένες περιοχές στο Ν. Φάληρο έχουν h = - 2 m γιατί βρίσκονται χαμηλότερα από την επιφάνεια της θάλασσας.

• Προσέξτε δύο σημεία : Την αντιστροφή του πρόσημου του δυναμικού με την αλλαγή της φοράς της ημιαντίδρασης και την μη αλλαγή της τιμής του αν η ημιαντίδραση πολλαπλασιαστεί επί κάποιο αριθμό

Μέτρηση $E°$ ημιαντίδρασης

Αν για παράδειγμα, θέλουμε να υπολογίσουμε το πρότυπο δυναμικό της ημιαντίδρασης (πρότυπο δυναμικό οξείδωσης):

$$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-,$$

τότε με κατάλληλη διάταξη (βλέπε σχήμα 4.5) μετράμε σε πρότυπη κατάσταση την ηλεκτρεγερτική δύναμη του γαλβανικού στοιχείου που αντιστοιχεί στην αντίδραση:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Στην προκειμένη περίπτωση βρίσκουμε 0,76 V και επειδή γνωρίζουμε πειραματικά ότι η παραπάνω αντίδραση είναι αυθόρμητη, έχουμε:

$\Delta E° = +0{,}76$ V

Αναλύοντας την αντίδραση σε δύο ημιαντιδράσεις:

οξείδωση: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E°_{\text{οξειδ.}}$

αναγωγή: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2^{\circ}(g)$ $\quad E°_{\text{αναγ.}} = 0$

και επειδή $\Delta E° = E°_{\text{οξειδ.}} + E°_{\text{αναγ.}}$ καταλήγουμε

$E°_{\text{οξειδ.}} = \Delta E° - E°_{\text{αναγ.}} = 0{,}76 \text{ V} - 0 = +0{,}76$ V.

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε τα κανονικά δυναμικά και άλλων ημιαντιδράσεων και έτσι καταλήγουμε σ' ένα πίνακα κανονικών δυναμικών ημιστοιχείων (βλέπε πίνακα 4.1).

Τελικά ορίζουμε:

Πρότυπο Δυναμικό Ημιστοιχείου ή Ηλεκτροδίου ($E°$) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του υδρογόνου, σε πρότυπη κατάσταση (P = 1 atm, θ = 25 °C, c =1M).

Πρότυπο Δυναμικό Στοιχείου (ΔΕ°) είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου, σε πρότυπη κατάσταση (P = 1 atm, θ = 25 °C, c = 1 M) και ισούται με το άθροισμα του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που οξειδώνεται και του πρότυπου δυναμικού του ηλεκτροδίου που ανάγεται, δηλαδή έχουμε:
$\Delta E° = E°_{\text{οξείδωσης}} + E°_{\text{αναγωγής}}$

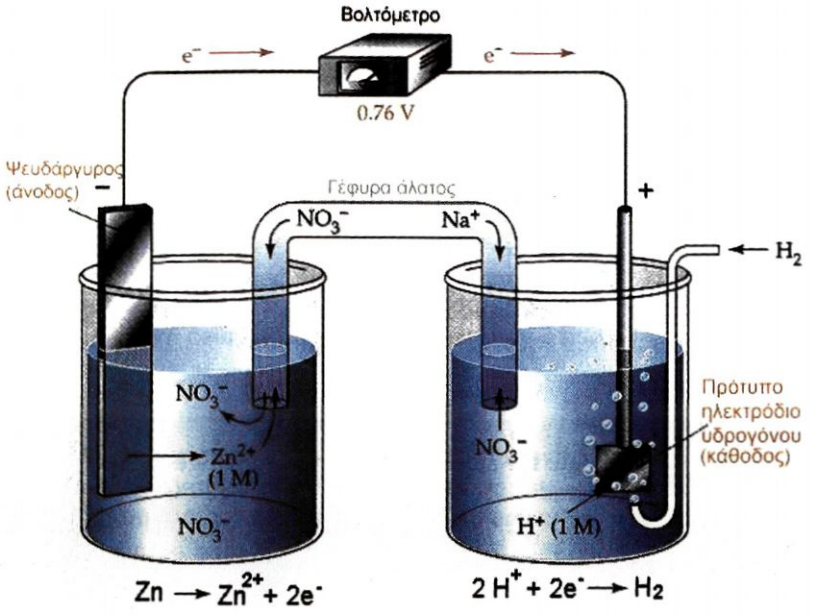
• Το πρότυπο δυναμικό μιας ημιαντίδρασης δε μεταβάλλεται αν αλλάξουμε τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης. Δηλαδή οι δύο ημιαντιδράσεις:
$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$
$2\,Fe^{2+} \rightarrow 2\,Fe^{3+} + 2e^-$
έχουν το ίδιο:
$E°_{\text{οξειδ.}} = -0{,}77$ V

Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Για να μετρήσουμε το $\Delta E°$ της αντίδρασης:

$$Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη διάταξη του σχήματος 4.5

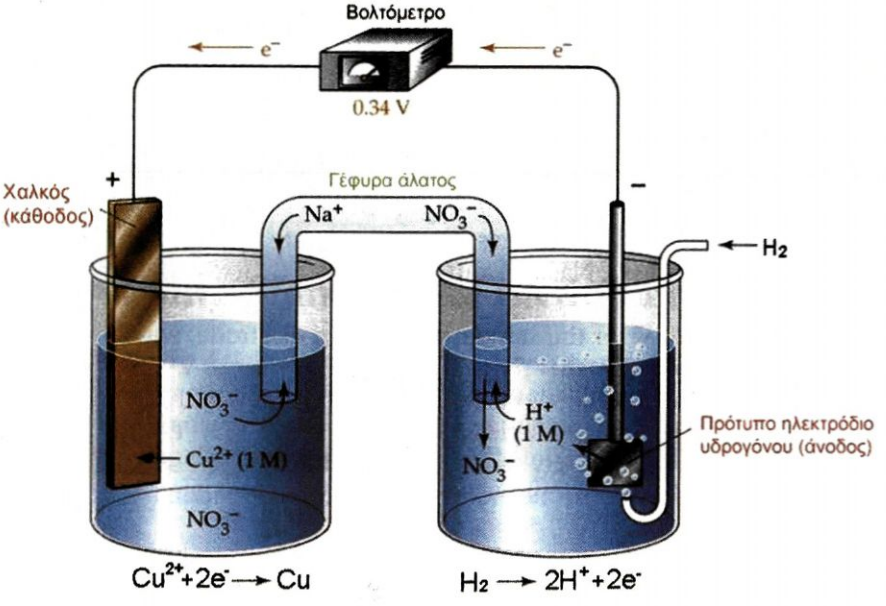


ΣΧΗΜΑ 4.5 Διάταξη για τον υπολογισμό του E° της ημιαντίδρασης Zn/Zn^{2+}.

Με ανάλογο τρόπο μπορούμε να μετρήσουμε το ΔE° της αντίδρασης

$$Cu(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + H_2(g),$$

χρησιμοποιώντας τη διάταξη του σχήματος 4.6.



ΣΧΗΜΑ 4.6 Διάταξη για τον υπολογισμό του E° της ημιαντίδρασης Cu / Cu^{2+}.

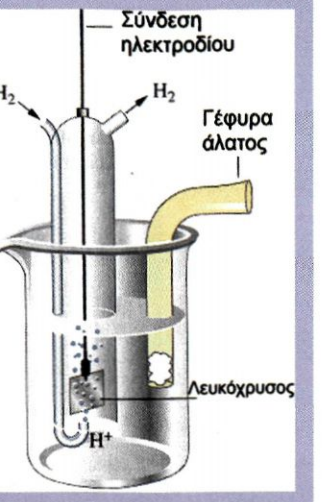
Στα σχήματα 4.4 και 4.5 βλέπουμε ότι ως κάθοδος ή ως άνοδος χρησιμοποιείται το λεγόμενο «πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου». Αυτό αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου βυθισμένο σε ένα διάλυμα HCl 1 M. Αέριο υδρογόνο υπό πίεση 1 atm διαβιβάζεται στην επιφάνεια του

λευκόχρυσου, όπως φαίνεται παραπλεύρως. Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου δεν είναι τόσο εύχρηστο και γι' αυτό χρησιμοποιούνται άλλα πρότυπα ηλεκτρόδια των οποίων έχει μετρηθεί το δυναμικό αναγωγής σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου π.χ. ηλεκτρόδιο καλομέλανος ή ηλεκτρόδιο Ag | AgCl

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας 4.1 με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής (E^o) οξειδωτικών σωμάτων. Ο ίδιος ο πίνακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν πίνακας πρότυπων δυναμικών οξείδωσης αναγωγικών σωμάτων γιατί όπως είπαμε $E^o_{οξειδ} = -E^o_{αναγωγ}$ δηλαδή, όταν:

$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- \rightarrow Zn(s)$ $\quad E^o_{αναγωγ} = -0{,}76$ V , τότε

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^o_{οξειδ} = 0{,}76$ V.



Ηλεκτρόδιο υδρογόνου, όπου επικρατεί ισορροπία:
$2\,H^+(aq) \rightleftharpoons H_2(g)$

Συμπεράσματα από τον πίνακα των E^o

α. Ισχύς οξειδωτικής ουσίας

- *Θετική τιμή του $E^o_{αναγ.}$ σημαίνει ότι η «οξειδωτική μορφή», δηλαδή η μορφή με το μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης, είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $H^+(aq)$.*
- *Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή $E^o_{αναγ.}$ μιας ουσίας, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό είναι.*

(α) Δηλαδή, το F_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το Cl_2 γιατί:

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ $\quad E^o_{αναγ.} = +\,2{,}85$ V

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ $\quad E^o_{αναγ.} = +\,1{,}36$ V και $+\,2{,}85 > +\,1{,}36$

(β) Το MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον γιατί:

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ $\quad E^o = 1{,}5$ V

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad E^o = 1{,}33$ V και $1{,}5 > 1{,}33$

Είναι φανερό ότι τα παραπάνω συγκριτικά αποτελέσματα ισχύουν σε πρότυπη κατάσταση. Δηλαδή στην περίπτωση (β) όταν τα διαλύματα έχουν συγκέντρωση 1 M.

Στην ερώτηση ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, το διάλυμα $KMnO_4$ 0,1 M σε όξινο περιβάλλον ή το διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,5 M σε όξινο περιβάλλον, δεν μπορούμε να απαντήσουμε γιατί δε γνωρίζουμε πως μεταβάλλεται το $E^o_{οξειδ.}$ με τη συγκέντρωση. Υπάρχει όμως μια εξίσωση που συσχετίζει το δυναμικό ενός ημιστοιχείου με τη συγκέντρωση των συστατικών του. Αυτή είναι η εξίσωση του Nernst. Η μελέτη της εξίσωσης αυτής του Nernst ξεπερνά τα όρια του διδακτικού αυτού βιβλίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 Πρότυπα δυναμικά αναγωγής

(Σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές αναφέρονται σε πρότυπη κατάσταση)

ΗΜΙΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	E°/V
$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05
$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.93
$Ba^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$Sr^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ca^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Be^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	−1.85
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	−0.83
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$Cr^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	−0.31
$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Sn^{4+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	+0.13
$Cu^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow Cu^+(aq)$	+0.15
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$	+0.22
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+0.40
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq)$	+0.53
$MnO_4^-(aq) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(aq)$	+0.59
$O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	+0.68
$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Hg_2^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$	+0.92
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$	+1.07
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.23
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$	+1.33
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(aq)$	+1.36
$Au^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.51
$Ce^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(aq)$	+1.61
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$Co^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(aq)$	+1.82
$O_3(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O(l)$	+2.07
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(aq)$	+2.87

Ισχυρότερα αναγωγικά

Ισχυρότερα οξειδωτικά

β. Ισχύς αναγωγικής ουσίας

(α) Θετική τιμή του $E°_{οξειδ}$ σημαίνει ότι η «αναγωγική μορφή» είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το $H_2(g)$.

(β) Όσο μεγαλύτερη τιμή $E°_{οξειδ.}$ έχει μια ουσία, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό χαρακτήρα έχει.

Το Ba είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Mg γιατί έχουμε:

$Ba(s) \rightarrow Ba^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = +2,9$ V

$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = +2,37$ V $< 2,9$ V

Ο Sn^{2+} είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το Fe^{2+} γιατί έχουμε:

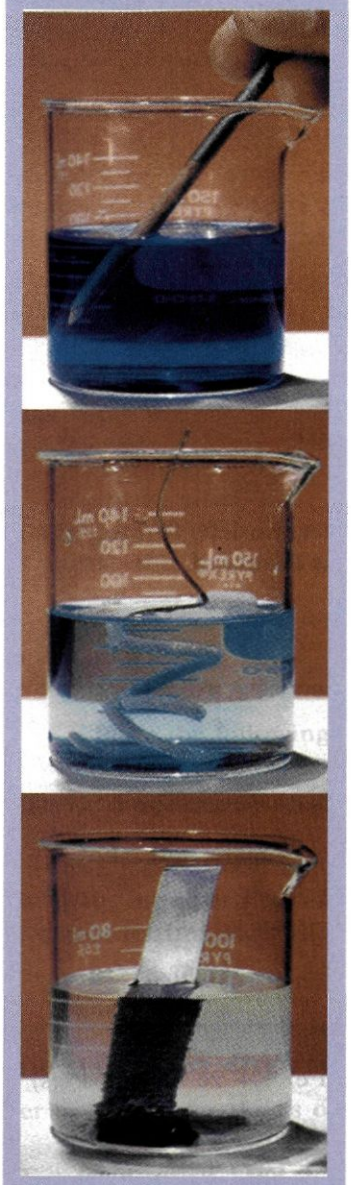
$Sn^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{4+}(aq) + 2e^-$ $\quad E° = -0,15$ V

$Fe^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$ $\quad E° = -0,771$ V $< -0,15$ V

Τέλος, με βάση τους πίνακες των πρότυπων δυναμικών αναγωγής και οξείδωσης, προκύπτει η σειρά οξειδωτικής ισχύος των αμετάλλων και η αντίστοιχη σειρά αναγωγικής ισχύος των μετάλλων.

Σειρά οξειδωτικής ισχύος αμετάλλων: F_2, Cl_2, Br_2, I_2, S.

Σειρά αναγωγικής ισχύος μετάλλων: K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, H_2, Cu, Hg, Ag., Pt, Au.



α. Σιδερένιο καρφί σε διάλυμα $CuSO_4$ καλύπτεται με καστανοκόκκινο στρώμα Cu, λόγω της αντίδρασης:
$Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$
β. Σύρμα Cu σε διάλυμα $AgNO_3$ καλύπτεται με στρώμα Ag, ενώ το διάλυμα χρωματίζεται μπλε, λόγω της διάλυσης του Cu:
$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$
γ. Φύλλο Zn σε διάλυμα $PbNO_3$ καλύπτεται με στρώμα Pb, λόγω της αντίδρασης:
$Zn(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Pb(aq)$.

Παράδειγμα 4.3

Ποιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό, ο Au^{3+} ή το $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αν δε διευκρινίζεται κάτω από ποιες συνθήκες βρίσκονται τα οξειδωτικά/ αναγωγικά σώματα, τότε θεωρούμε ότι έχουμε πρότυπη κατάσταση, δηλαδή, συγκέντρωση ιόντων1 M και θερμοκρασία 25°C. Κατόπιν τούτου, μπορούμε να συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των οξειδωτικών που δόθηκαν στην άσκηση, από τον πίνακα 4.1.

$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$ $\quad E_1°_{αναγ.} = +1,50$ V

$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad E_2°_{αναγ.} = +1,33$ V

και επειδή $E_1° > E_2°$, ο Au^{3+} είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το $Cr_2O_7^{2-}$

Παράδειγμα 4.4

Ποιο είναι ισχυρότερο αναγωγικό, το $Ca(s)$ ή ο $Zn(s)$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Συγκρίνουμε τα πρότυπα δυναμικά οξείδωσης των αναγωγικών που δόθηκαν στην άσκηση από τον πίνακα 4.1

$Ca(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2e^-$, $E^0_{1,\text{οξειδ}} = 2{,}87$ V

$Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$, $E^0_{2,\text{οξειδ}} = 0{,}76$ V

Και επειδή $E^0_{1,\text{οξειδ}} > E^0_{2,\text{οξειδ}}$ το Ca είναι ισχυρότερο αναγωγικό από τον Zn.

Εφαρμογή

Να γραφούν με τη σειρά αναγωγικής ισχύος τα ιόντα: Cl^-, Br^-, F^-, J^- βάζοντας πρώτο το ισχυρότερο αναγωγικό (συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής).

Εφαρμογή

Να γραφούν με τη σειρά οξειδωτικής ισχύος τα ιόντα: Ba^{2+}, Au^{3+}, Zn^{2+}, H^{1+}, Ag^{+1} βάζοντας πρώτα το ισχυρότερο οξειδωτικό (συμβουλευτείτε τον πίνακα των προτύπων δυναμικών αναγωγής).

γ. Πως προβλέπουμε αν γίνεται μία αντίδραση οξειδοαναγωγής

Αν μία αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει $\Delta E° > 0$, τότε αυτή εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά, με την προϋπόθεση ότι όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην αντίδραση βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

Όσο προχωράει η αντίδραση και οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονται, μεταβάλλεται και η τιμή του $\Delta E°$ και όταν γίνει $\Delta E = 0$, καταλήγουμε σε ισορροπία. Από την τελευταία αυτή παρατήρηση φαίνεται ότι το ΔE συσχετίζεται με την σταθερά ισορροπίας Kc της αντίδρασης.

Παράδειγμα 4.5

Αν σε διάλυμα έχουμε Sn^{2+}, Sn^{4+}, Fe^{2+} και Fe^{3+} το καθένα με συγκέντρωση 1 M (πρότυπη κατάσταση) προς ποια κατεύθυνση θα γίνει η αντίδραση; $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Υπολογίζουμε το $\Delta E°$ της αντίδρασης, όπως είναι γραμμένη, με βάση τις τιμές του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής

$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$ $E°_{\text{οξειδ.}} = -0{,}15$ V

$2Fe^{3+} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}$ $E°_{\text{αναγ.}} = +0{,}771$ V

Οπότε για την αντίδραση $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$ έχουμε,

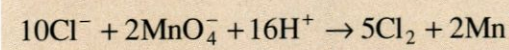
$\Delta E° = E°_{\text{οξειδ.}} + E°_{\text{αναγ.}} = -0{,}15 \text{ V} + 0{,}771 \text{ V} = +0{,}621 \text{ V} > 0$

Επειδή $\Delta E° > 0$ η αντίδραση θα προχωρήσει προς τα δεξιά. Η τιμή του ΔE θα μεταβάλλεται όσο προχωράει η αντίδραση και αλλάζουν οι συγκεντρώσεις και όταν γίνει $\Delta E = 0$ θα επέλθει χημική ισορροπία.

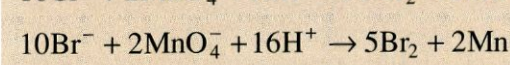
Εφαρμογή

Αν τα σώματα που συμμετέχουν στις αντιδράσεις βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση ποιες από τις παρακάτω αντιδράσεις προχωράνε αυθόρμητα προς τα δεξιά;

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$



$$10Br^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$



$$10F^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5F_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(Τα πρότυπα δυναμικά των ημιαντιδράσεων θα τα βρείτε από τους πίνακες)

4.3 Μπαταρίες

Εκατομμύρια μπαταρίες χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο στην Ελλάδα και δισεκατομμύρια σε όλο τον κόσμο. Χρησιμοποιούμε μπαταρίες για τα ραδιόφωνα, για τις κινητές τηλεοράσεις, για τα ρολόγια, για τους φακούς, για τα αυτοκίνητα κλπ.

Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα γαλβανικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά (ο θετικός πόλος του ενός συνδέεται με τον αρνητικό πόλο του άλλου). Η μπαταρία παρουσιάζει δυναμικό ίσο με το άθροισμα των επί μέρους δυναμικών των γαλβανικών στοιχείων.

Παρόλο που θεωρητικά μπαταρίες μπορούν να κατασκευαστούν από μια μεγάλη ποικιλία οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, λίγες από αυτές τις αντιδράσεις έχουν βρει εφαρμογή στη δημιουργία μπαταριών.
Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

1. Μπαταρίες πρώτου είδους (primary)

Είναι γαλβανικά στοιχεία που παράγουν ενέργεια, λόγω της αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής δράσης των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτά. Όταν η αυθόρμητη αυτή αντίδραση μεταξύ των ουσιών φτάσει σε ισορροπία, η μπαταρία αχρηστεύεται και δεν μπορεί να επαναλειτουργήσει. Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές είναι μιας χρήσεως, μη αντιστρεπτές. Τέτοιες μπαταρίες είναι:

(α) Το ***στοιχείο Daniell*** που έχουμε ήδη περιγράψει και στηρίζεται στην αυθόρμητη αντίδραση:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

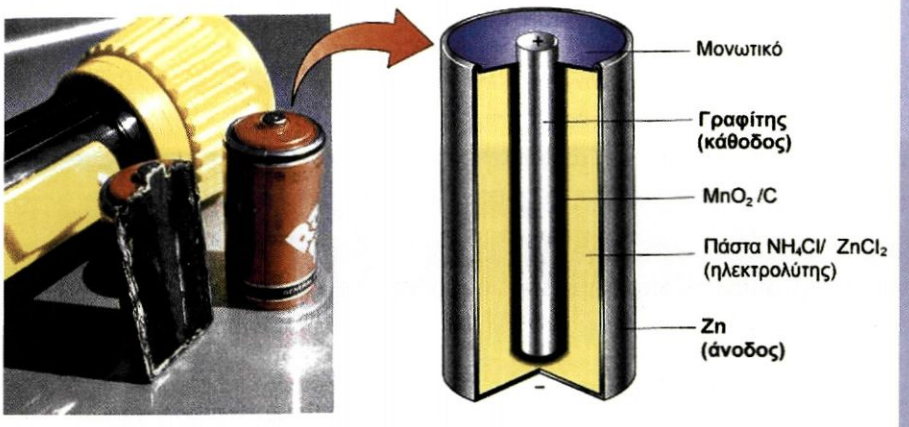
(β) Τα ***ξηρά στοιχεία*** τα οποία δεν περιέχουν διάλυμα, όπως στην περίπτωση του στοιχείου ***Daniell*** (υγρά στοιχεία), αλλά το υγρό έχει αντικατασταθεί από μία «πάστα». Χαρακτηριστικό παράδειγμα ξηρού στοιχείου είναι το ***στοιχείο Leclanché,*** που χρησιμοποιείται ευρύτατα σε ραδιόφωνα, ρολόγια, φωτογραφικές μηχανές κλπ. Αυτό αποτελείται από ένα δοχείο από Zn, που αποτελεί την άνοδο (δηλαδή τον αρνητικό πόλο) και από μια ράβδο από γραφίτη σε επαφή με MnO_2 που αποτελεί την κάθοδο (θετικό πόλο). Ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα χρησιμοποιείται μίγμα $ZnCl_2$ και NH_4Cl σε νερό, ροφημένο σε άμυλο, ώστε ν' αποκτήσει στερεή υφή (πάστα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι πολύπλοκες, αλλά μπορούμε να τις απλοποιήσουμε στις εξής:

Άνοδος (αρνητικός πόλος –οξείδωση): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

Κάθοδος (θετικός πόλος-αναγωγή):

$$2MnO_2 + 2NH_4^+(aq) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(g) + H_2O(l)$$



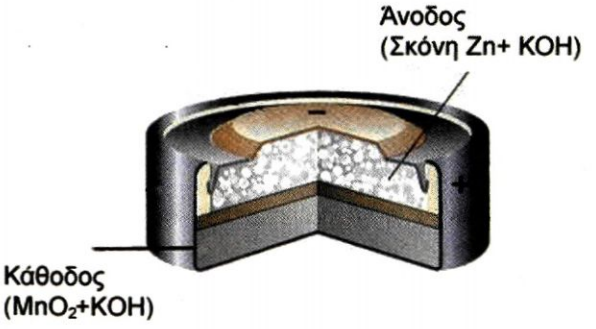
ΣΧΗΜΑ 4.7 Leclanché ξηρό στοιχείο.

Οι ***αλκαλικές μπαταρίες*** είναι παρόμοιες με αυτές του Lechanché με τη διαφορά ότι αντί για τον όξινο ηλεκτρολύτη NH_4Cl χρησιμοποιείται ο αλκαλικός KOH. Κατ' αυτό τον τρόπο η μπαταρία αποκτά καλύτερη απόδοση ακόμα και σε ξηρές ή υγρές συνθήκες. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

Άνοδος(-) οξείδωση: $Zn(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s) + 2e^-$

Κάθοδος (+) αναγωγή:

$$2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2OH^-(aq)$$



ΣΧΗΜΑ 4.8 Αλκαλική μπαταρία.

2. Μπαταρίες δευτέρου είδους (secondary cell)

Οι μπαταρίες αυτού του τύπου αρχικά ***φορτίζονται***, ώστε να μετατραπούν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα. Οι νέες αυτές ουσίες μπορούν να δώσουν πάλι τις αρχικές, μετατρέποντας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (***εκφόρτιση***). Στη συνέχεια η μπαταρία ξαναφορτίζεται κ.ο.κ. Οι μπαταρίες δηλαδή αυτές, σε αντίθεση με τις μπαταρίες πρώτου είδους, είναι αντιστρεπτές.
Ο πλέον κοινός τύπος αυτών των μπαταριών είναι οι συσσωρευτές μολύβδου, οι οποίες αποτελούνται από ηλεκτρόδια Pb και PbO_2 εμβαπτισμένα σε διάλυμα H_2SO_4 20%. Οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιούνται κυρίως στα αυτοκίνητα και η φόρτιση τους γίνεται από ηλεκτρική ενέργεια που δημιουργείται από την κίνηση του αυτοκινήτου μέσω γεννήτριας (δυναμό ή alternator).

Κατά την διαδικασία της ***φόρτισης***, όπου ηλεκτρική ενέργεια μετατρέπεται σε χημική, συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:

κάθοδος (-)αναγωγή : $\overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2e^- \rightarrow Pb^o(s) + SO_4^{2-}(aq)$

άνοδος (+) οξείδωση:

$$\overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2H_2O \rightarrow Pb\ O_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-}(aq) + 2e^-$$

Τα σώματα Pb και PbO_2 που δημιουργήθηκαν κατά τη φόρτιση μπορούν μέσα στο διάλυμα να αντιδράσουν αυθόρμητα και να ελευθερωθεί χημική ενέργεια που μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Αυτά συμβαίνουν κατά την ***εκφόρτιση.***

άνοδος (-)οξείδωση: $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow \overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2e^-$

κάθοδος (+) αναγωγή:

$$\overset{4+}{Pb}O_2(s) + 4H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow \overset{2+}{Pb}SO_4(s) + 2H_2O(l)$$

Η συνολική αντίδραση οξειδοαναγωγής κατά την εκφόρτιση είναι:
$Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

3. Μπαταρίες καυσίμου (fuel cells)

Οι μπαταρίες καυσίμου είναι γαλβανικά στοιχεία, όπου ένα από τ' αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ. CH_4 ή H_2. Τα αντιδρώντα δε περιέχονται στο στοιχείο αλλά διαβιβάζονται συνεχώς, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.10 Στην περίπτωση που καύσιμο είναι το H_2 η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι: $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$

η οποία χωρίζεται στις δύο ημιαντιδράσεις

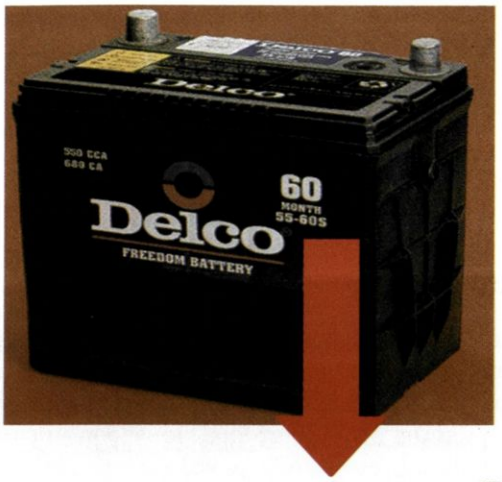
άνοδος (-)οξείδωση : $2H_2^o(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4\ H_2O(l) + 4e^-$

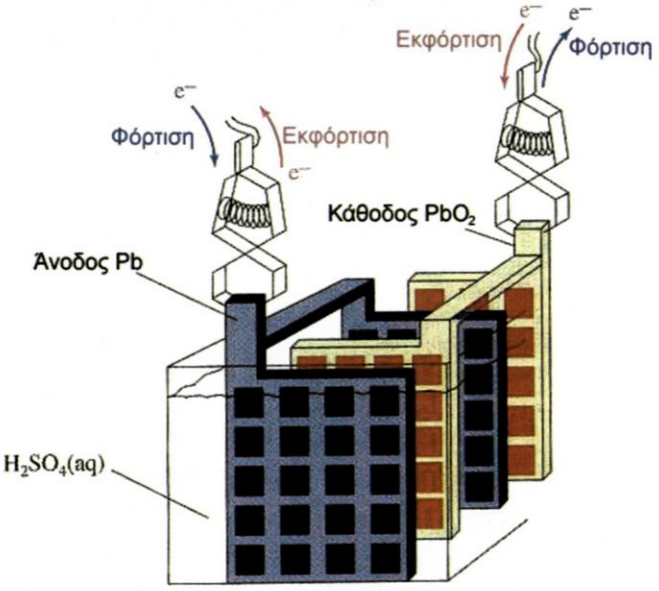
κάθοδος (+) αναγωγή : $O^o{}_2(g) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4\overset{2-}{O}H^-$

• **Ζώα - μπαταρίες** Υπάρχουν ζωικοί οργανισμοί που δημιουργούν ηλεκτρική ενέργεια από αντιδράσεις που συντελούνται στον οργανισμό τους. Στο ζώο electrophorus electicus το κεφάλι λειτουργεί ως κάθοδος και η ουρά ως άνοδος. Αντίθετα, στο σαλάχι που είναι ψάρι, στο κεφάλι συντελείται η οξείδωση άρα είναι άνοδος και στην ουρά η αναγωγή όπου αντιστοιχεί η κάθοδος.

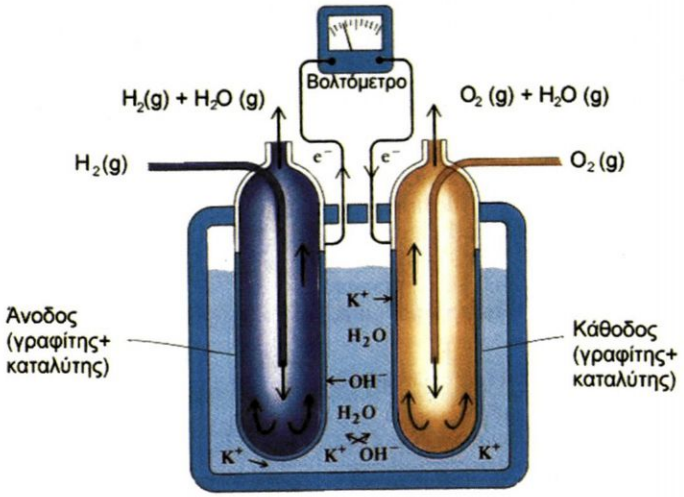
• Γεννήτρια: μηχανή που μετατρέπει την κινητική ενέργεια σε ηλεκτρική.

Αυτού του τύπου μπαταρία χρησιμοποιείται στα διαστημόπλοια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το νερό που σχηματίζεται χρησιμοποιείται ως πόσιμο από τους αστροναύτες.





ΣΧΗΜΑ 4.9 Συσσωρευτής μολύβδου.



ΣΧΗΜΑ 4.10 Μπαταρία καυσίμου.

Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι μπαταρίες νικελίου - καδμίου (Ni–Cd γνωστές και σαν *Nicad*. Αποτελούνται από άνοδο Cd και κάθοδο από NiO(OH) , ενώ ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται KOH . Κατά την εκφόρτιση, δεξιά και την φόρτιση ,αριστερά , γίνονται οι αντιδράσεις:

$$Cd + 2\,OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2e^-$$

$$NiO(OH) + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$$

Γνωρίζεις ότι.....

Μεγίστη ταχύτητα: 90 kmh^{-1} Επιτάχυνση: 0-50 $km\ h^{-1}$ σε 9s Αυτονομία: 8 h

Το ηλεκτρικό αυτοκίνητο

Από τις αρχές της δεκαετίας του '70 άρχισε μια συστηματική προσπάθεια σε κυβερνητικό αλλά και σε ιδιωτικό επίπεδο σε πολλές χώρες για την κατασκευή των «υπερμπαταριών» ("superbatteries"), μια και αυτές μπορούσαν να αποτελέσουν μία απάντηση στη μεγάλη ενεργειακή κρίση που είχε εκδηλωθεί. Η έρευνα για την «υπερμπαταρία» είχε την βάση της σε δύο δεδομένα. Το ένα ήταν η τιμή του πετρελαίου, για την οποία η πρόβλεψη έλεγε ότι θα αύξανε συνεχώς και συνεπώς τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα θα ήταν ανταγωνίσιμα με τα κλασικού τύπου βενζινοκίνητα. Η άλλη ήταν η άποψη, ότι οι μπαταρίες μολύβδου - θειικού οξέος, οι οποίες επί σειρά ετών κυριαρχούν στην παγκόσμια αγορά σαν οι, σχεδόν, μόνες επαναφορτιζόμενες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, δεν ήσαν επαρκείς για την νέα γενιά των ηλεκτρικών αυτοκινήτων.

Με βάση το σκεπτικό αυτό καταστρώθηκαν φιλόδοξα σχέδια. Στις ΗΠΑ η κυβέρνηση είχε ανακοινώσει το σχεδιασμό και την παραγωγή ενός «στόλου» από περισσότερα από 500 ηλεκτρικά αυτοκίνητα, που θα λειτουργούσαν με «υπερμπαταρίες», για τις αρχές της δεκαετίας του '80. Μία από τις μεγαλύτερες αυτοκινητοβιομηχανίες στον κόσμο η General Motors είχε ανακοινώσει την κυκλοφορία και εμπορική διάθεση ενός ηλεκτρικού αυτοκινήτου για «μέσα στην πόλη» γύρω στα μέσα του 1980.

Όμως, τα σχέδια αυτά σε γενικές γραμμές δεν υλοποιήθηκαν τουλάχιστον με τους ρυθμούς και την έκταση που είχαν προαγγελθεί. Ο κύριος λόγος γι' αυτό ήταν η σταθεροποίηση των τιμών του πετρελαίου στις αρχές του 1980. Μάλιστα μία παγκόσμια συγκράτηση των αναγκών σε πετρέλαιο τις κρατά έκτοτε σε σχετικά σταθερά επίπεδα. Χωρίς μία διαρκή αύξηση των τιμών του πετρελαίου το ηλεκτρικό αυτοκίνητο δεν γινόταν ανταγωνιστικό από άποψη κόστους με τα βενζινοκίνητα και μάλιστα μεγάλης ισχύος αυτοκίνητα .Κάποια πρόοδος στην κατασκευή «υπερμπαταριών» έγινε αλλά όχι σε κλίμακα τέτοια που να δικαιολογεί εμπορική έκρηξη και παραγωγή βιομηχανική.

Οι κλασσικές μπαταρίες μολύβδου - θειικού οξέος έχουν μία μέση ισχύ 30 βατώρια ανά χιλιόγραμμο βάρους τους (30 watt hr Kg^{-1}) και μία διάρκεια ζωής της τάξεως των 700 κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Ένα τυπικό ηλεκτρικό αυτοκίνητο 1700 Kg θα χρειάζεται με τα σημερινά δεδομένα μία μπαταρία μολύβδου - θειικού οξέος βάρους 500 Kg για να έχει μία αυτονομία 30 Km με σταθερή ταχύτητα 11 Km την ώρα. Επιδόσεις που το κάνουν σαφώς κατώτερο των συμβατικών αυτοκινήτων. Οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην κατασκευή και παραγωγή «υπερμπαταριών» που θα δώσουν μεγαλύτερη αυτονομία με ταυτόχρονη μείωση του βάρους των μπαταριών κατά τουλάχιστον 50%.

Μία υποψήφια με αυτές τις προδιαγραφές ήταν η μπαταρία ψευδαργύρου - οξειδίου του νικελίου.

Το 1979 η GM παρουσίασε ένα πειραματικό μοντέλο τέτοιας μπαταρίας που είχε ισχύ 60 watt hr Kg^{-1}. Μία άλλη πρόταση χρησιμοποιεί τετηγμένο Na σαν άνοδο, ένα μίγμα τετηγμένου θείου και πολυθειούχου νατρίου σαν κάθοδο και ένα στερεό κεραμικό υλικό, το οποίο σημειωτέον είναι πολύ καλός αγωγός των Na^+, σαν αγωγό μεταξύ των ηλεκτροδίων. Μία τέτοια μπαταρία νατρίου - θείου που λειτουργεί στους 600 K πετυχαίνει ισχύ της τάξεως των 120 watt hr Kg^{-1}.

Η μεγαλύτερη δυσκολία τέτοιων συστημάτων είναι η υψηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την λειτουργία τους. Το πρόβλημα ξεπεράστηκε με ένα σύστημα ψευδαργύρου - χλωρίου με ένα υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη. Μία ασυνήθιστη τεχνική χρησιμοποιείται για την αποθήκευση του χλωρίου κατά την φάση της φόρτισης της μπαταρίας. Το αέριο Cl_2 ψύχεται παρουσία νερού και σχηματίζει στερεούς υδρίτες - ένυδρες ενώσεις - χλωρίου. Για την εκφόρτιση άρα και λειτουργία το χλώριο που έχει ψυχθεί θερμαίνεται. Το χλώριο εξαερώνεται και μπορεί να πάρει μέρος στην αντίδραση.

Εξακολουθεί να είναι πιθανό οι δρόμοι της πόλης και οι αυτοκινητόδρομοι να γεμίσουν με αθόρυβα αντιρρυπαντικά ηλεκτρικά αυτοκίνητα που θα χρησιμοποιούν βελτιωμένες τέτοιες «υπερμπαταρίες». Προς το παρόν, όμως, η οικονομική πραγματικότητα κάνει την μαζική παραγωγή του ηλεκτρικού αυτοκινήτου να μοιάζει με μακρινή προοπτική.

Ανακεφαλαίωση

1. Γαλβανικό στοιχείο ονομάζεται μια διάταξη με την οποία μετατρέπουμε την ενέργεια που ελευθερώνεται από μια αυθόρμητη χημική αντίδραση σε ηλεκτρική ενέργεια.

2. Άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση και κάθοδος το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.

3. Ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος ή γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ιόντων μεταξύ των δύο ημιστοιχείων, ώστε να κλείσει το κύκλωμα.

4. Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου ΔE ονομάζεται η διαφορά στα άκρα των ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου όταν αυτό δε διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα.

5. Τα γαλβανικά στοιχεία λειτουργούν με βάση αυθόρμητες αντιδράσεις που γίνονται σε πρότυπη κατάσταση έχουν $\Delta E^\circ > 0$.

6. Πρότυπη κατάσταση μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) είναι η πιο σταθερή μορφή της σε θερμοκρασία 25 °C και πίεση 1 atm και για διαλύματα η συγκέντρωση $c = 1$ M.

7. Πρότυπο δυναμικό ημιστοιχείου ή ηλεκτροδίου E° είναι το δυναμικό του γαλβανικού στοιχείου που προκύπτει από το συνδυασμό του ημιστοιχείου αυτού και του προτύπου ηλεκτροδίου του H_2 σε πρότυπη κατάσταση.

8. Ορίζουμε ως ημιαντίδραση αναφοράς της οποίας το πρότυπο δυναμικό ισούται με 0 ($E^\circ=0$), την ημιαντίδραση $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$.

9. Για την αναγωγή $\Sigma^{+x} + xe^- \rightarrow \Sigma$ μετράμε το πρότυπο δυναμικό αναγωγής $E^\circ_{\text{αναγ}}$ και αν αυτό έχει $E^\circ_{\text{αναγ}}>0$, τότε το Σ^{+x} είναι ισχυρότερο οξειδωτικό από το H^+.

10. Για την οξείδωση $M \rightarrow M^{+y} + ye^-$ μετράμε το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ και αν αυτό έχει $E^\circ_{\text{οξειδ}}>0$, τότε το M είναι ισχυρότερο αναγωγικό από το H_2.

11. Μεταξύ δύο αναγωγικών, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει μεγαλύτερο δυναμικό οξείδωσης και μεταξύ δύο οξειδωτικών, ισχυρότερο είναι αυτό που έχει μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής.

12. Κάθε αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να χωριστεί σε δύο ημιαντιδράσεις, μια οξείδωση που έχει $E^\circ_{\text{οξειδ}}$ και μια αναγωγή που έχει $E^\circ_{\text{αναγ}}$. Η ΔE° του γαλβανικού στοιχείου που λειτουργεί με βάση την αντίδραση αυτή της οξειδοαναγωγής είναι $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξειδ}} + E^\circ_{\text{αναγ}}$.

13. Σε πρότυπη κατάσταση, αν μια αντίδραση οξειδοαναγωγής έχει $\Delta E^\circ>0$, τότε αυτή εξελίσσεται αυθόρμητα προς τα δεξιά.

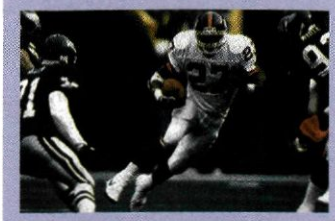
14. Οι μπαταρίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα γαλβανικά στοιχεία συνδεδεμένα στη σειρά.

15. Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

α. Πρώτου είδους: Παράγουν ενέργεια λόγω της αυθόρμητης οξειδοαναγωγικής αντίδρασης των αντιδραστηρίων που υπάρχουν σ' αυτές. Τέτοιες μπαταρίες είναι (i) Το στοιχείο Daniell και (ii) τα ξηρά στοιχεία.

β. Δεύτερου είδους: Οι μπαταρίες αυτές αρχικά φορτίζονται για να μετατραπούν τα συστατικά τους σε ουσίες που μπορούν να αντιδράσουν αυθόρμητα και μετά την αυθόρμητη αντίδραση (εκφόρτιση) δεν αχρηστεύονται, όπως οι μπαταρίες πρώτου είδους, αλλά ξαναφορτίζονται.

γ. Μπαταρίες καυσίμου: Στις μπαταρίες αυτές ένα από τα αντιδρώντα είναι καύσιμο π.χ. H_2 , οπότε το προϊόν της αυθόρμητης αντίδρασης είναι το νερό, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πόσιμο.



Λέξεις - κλειδιά

Γαλβανικό στοιχείο	Πρότυπο δυναμικό στοιχείου
Ημιαντίδραση οξείδωσης	Δυναμικό οξείδωσης
Ημιαντίδραση αναγωγής	Δυναμικό αναγωγής
Ηλεκτρόδιο ή ημιστοιχείο	Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου
Ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος	Μπαταρία
Άνοδος – Οξείδωση	Ξηρά στοιχεία
Κάθοδος – Αναγωγή	Φόρτιση – εκφόρτιση
Ηλεκτρεγερτική δύναμη στοιχείου	Μπαταρίες καυσίμου

Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

Ερωτήσεις επανάληψης

1. Τι είναι γαλβανικό στοιχείο;

2. Τι ρόλο παίζει στο γαλβανικό στοιχείο ο ηλεκτρολυτικός σύνδεσμος;

3. Πώς συμβολίζεται το γαλβανικό στοιχείο που λειτουργεί με βάση την αυθόρμητη αντίδραση: $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$;

4. Τι ονομάζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη ή δυναμικό στοιχείου;

5. Πώς υπολογίζεται το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης της ημιαντίδρασης: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$;

6. Ποια είναι η ημιαντίδραση αναφοράς της οποίας θεωρούμε $E^\circ=0$;

7. Πώς υπολογίζεται το πρότυπο δυναμικό στοιχείου που λειτουργεί με βάση μια συγκεκριμένη αντίδραση οξειδοαναγωγής;

8. Αν σε μια αντίδραση οξειδοαναγωγής είναι $\Delta E^{\circ}=E^{\circ}_{\text{οξειδ}} + E^{\circ}_{\text{αναγ}} > 0$, τι συμπεραίνουμε;

9. Τι είναι μπαταρίες;

10. Τι γνωρίζετε για τις μπαταρίες πρώτου είδους;

11. Ποιες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κατά τη φόρτιση των συσσωρευτών μολύβδου και ποιες κατά την εκφόρτιση;

12. Τι γνωρίζετε για τις μπαταρίες καυσίμου;

Ασκήσεις – Προβλήματα

13. Να συμπληρωθούν τα κενά στις ακόλουθες προτάσεις:

α. Γαλβανικό στοιχείο ονομάζεται η διάταξη με την οποία μετατρέπουμε τη ..... ενέργεια που ελευθερώνεται από μια ..... αντίδραση οξειδοαναγωγής σε ..... ενέργεια.

β. Άνοδος ονομάζεται το ..... στο οποίο λαμβάνει χώρα ..... .

γ. Κάθοδος ονομάζεται το ..... στο οποίο λαμβάνει χώρα ..... .

δ. Τα ηλεκτρόνια κινούνται στα γαλβανικά στοιχεία από την ..... προς την ..... .

ε. Η γέφυρα άλατος επιτρέπει την κίνηση ..... μεταξύ των δύο ημιστοιχείων για να ..... .

14. Αντιστοιχίστε κάθε όρο της πρώτης στήλης με το φαινόμενο που συμβαίνει σε αυτό και αναγράφεται στη δεύτερη στήλη.

Κάθοδος	Χημική ενέργεια σε ηλεκτρική
Άνοδος	Αναγωγή
Γαλβανικό στοιχείο	Ηλεκτρική ενέργεια σε χημική
Ηλεκτρόλυση	Οξείδωση

15. Να χαρακτηρίσετε με Σ όσες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και με Λ όσες είναι λανθασμένες.

α. Άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα αναγωγή.

β. Κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο λαμβάνει χώρα οξείδωση.

γ. Στα γαλβανικά στοιχεία τα ηλεκτρόνια κινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο.

δ. Κατά την ηλεκτρόλυση προσφέρουμε ηλεκτρική ενέργεια για να πραγματοποιηθούν μη αυθόρμητες αντιδράσεις.

ε. Κατά τη λειτουργία γαλβανικού στοιχείου χημική ενέργεια που ελευθερώνεται από αυθόρμητη αντίδραση οξειδοαναγωγής μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια.

* **16.** Να αντιστοιχίσετε την αναγωγή που λαμβάνει χώρα και αναγράφεται στην πρώτη στήλη με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το οξειδωτικό και αναφέρονται στη δεύτερη στήλη.

Αναγωγή	Αριθμός e^-
$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$	1
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	2
$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$	6
BrO^-	5

17. Να γραφούν με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:
α. Οξείδωση Fe^{2+} σε Fe^{3+} από MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον.
β. Οξείδωση O_2^{2-} σε O_2 από $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον.
γ. Οξείδωση S^{2-} σε S^0 από Cl_2.

18. Να γραφούν με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:
α. Οξείδωση Sn^{2+} σε Sn^{4+} από $Cr_2O_7^{2-}$ σε όξινο περιβάλλον.
β. Οξείδωση Hg σε Hg^{2+} από MnO_4^- σε όξινο περιβάλλον.
γ. Οξείδωση I^{-1} σε I_2^0 από F_2.

19. Ένα γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από ηλεκτρόδιο Mg βυθισμένο σε διάλυμα $Mg(NO_3)_2$ 1 M και ηλεκτρόδιο Ag βυθισμένο σε διάλυμα $AgNO_3$ 1 M.
α. Υπολογίστε το πρότυπο δυναμικό $\Delta E°$ του στοιχείου.
β. Αναφέρατε ποιο ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως άνοδος και ποιο ως κάθοδος.
γ. Να γίνει συμβολισμός του γαλβανικού στοιχείου.
Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2{,}37\ V$$

$$Ag^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$

+3,17 V

20. Με βάση τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των ακολούθων ημιαντιδράσεων:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\ V$$

$$Co^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Co(s) \qquad E° = -0{,}28\ V$$

$$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Ni(s) \qquad E° = -0{,}25\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = +0{,}34\ V$$

$$Ag^{+}(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = +0{,}80\ V$$

Να βρείτε ποιο είναι το πρότυπο δυναμικό των γαλβανικών στοιχείων που λειτουργούν με βάση τις αντιδράσεις

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s)$$

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

$$Zn(s) + 2Ag^{+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$$

+1,1 V, +0,03 V, +0,46 V, +1,56 V

*

21. Το πρότυπο δυναμικό ΔE° του στοιχείου

$$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s)$$

είναι $\Delta E^\circ = +1{,}5$ V. Αν το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης $A^{2+}(aq) \rightarrow A(s) + 2e^-$ είναι $E^\circ_{\text{αναγ}} = 1{,}2$ V, να βρεθεί το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης:

$$B^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow B(s)$$

+2,7 V

22. Με βάση τις πληροφορίες του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής, να βρείτε ποιο είναι το πιο αναγωγικό από τα στοιχεία: Co, Fe, H_2, Zn, Al.

23. Με βάση τις πληροφορίες του πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής να βρείτε πιο είναι ισχυρότερο οξειδωτικό:

ο $Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$

ή ο $2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$

24. Γνωρίζοντας την ακόλουθη σειρά αναγωγικής ισχύος:

K, Mg, H_2, Cu,

να αντιστοιχίσετε σε κάθε ημιαντίδραση της πρώτης στήλης το πρότυπο δυναμικό οξείδωσής της που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

$K(s) \rightarrow K^+(aq) + e^-$	+ 2,37 V
$Mg(s) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2e^-$	- 0,34 V
$H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$	+ 2,93 V
$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$	0

25. Δίνεται η ακόλουθη σειρά οξειδωτική ισχύος των αλογόνων

F_2, Cl_2, Br_2, I_2

Να αντιστοιχίσετε σε κάθε ημιαντίδραση της πρώτης στήλης το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της που είναι γραμμένο στη δεύτερη στήλη.

$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$	+ 1,07 V
$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$	+ 2,87 V
$Br_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$	+ 1,36 V
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$	+ 0,35 V

26. Ποιο από τα αλογόνα μπορεί να οξειδώσει τον $Ag(s)$ σε $Ag^+(aq)$ σε πρότυπη κατάσταση; Να συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής

όλα εκτός από το I_2.

27. Αν όλα τα σώματα βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση θα λάβει χώρα η αντίδραση:

$$2Fe^{3+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + I_2$$

Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής:

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}77\ V$$

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq) \qquad E° = +0{,}53\ V$$

28. Μπορεί ο $Sn(s)$ να προκαλέσει αναγωγή σε $Zn^{2+}(aq)$ αν όλα τα σώματα βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση; Να συμβουλευτείτε τον πίνακα των πρότυπων δυναμικών αναγωγής.

Γενικά προβλήματα

***29.** α) Το Βανάδιο έχει ατομικό αριθμό 23 και έχει το σύμβολο V. Γιατί το V έχει πολλούς διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης;

β) Τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής ορισμένων αναγωγών ιόντων Βαναδίου είναι τα εξής:

$$V^{5+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{4+}(aq) \qquad E° = +1{,}0\ V$$

$$V^{4+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{3+}(aq) \qquad E° = +0{,}36\ V$$

$$V^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow V^{2+}(aq) \qquad E° = -0{,}25\ V$$

$$V^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow V(s) \qquad E° = -1{,}2\ V$$

Ποιες από τις παραπάνω αναγωγές μπορούν να γίνουν από το στοιχείο Zn που έχει πρότυπο δυναμικό αναγωγής:

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0{,}76\ V$$

30. Με βάση τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής που αναγράφονται στο σχετικό πίνακα, να προβλέψετε τι θα συμβεί αν προσθέσουμε $Br_2(l)$ σε διάλυμα που περιέχει NaCl και NaI στους 25 °C. Θεωρούμε ότι όλες οι ουσίες βρίσκονται σε πρότυπη κατάσταση.

***31.** Δίνονται τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής των 4 ημιαντιδράσεων:

$$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s) \qquad E° = -0{,}14\ V$$

$$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}77\ V$$

$$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq) \qquad E° = +0{,}92\ V$$

$$\tfrac{1}{2}Br_2(l) + e^- \longrightarrow Br^-(aq) \qquad E° = +1{,}07\ V$$

Με βάση αυτές τις τιμές προβλέψτε ποιες από τις επόμενες αντιδράσεις θα λάβουν χώρα αν όλα τα σώματα είναι σε πρότυπη κατάσταση.

1. $Sn + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$
2. $2Fe^{2+}(aq) + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$
3. $2Br^{-}(aq) + Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Br_2(l) + Sn(s)$
4. $2Fe^{2+}(aq) + Br_2(l) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2Br^{-}(aq)$

Απαντήσεις στις ασκήσεις πολλαπλής επιλογής και σωστού-λάθους

15. α. Λ, β. Λ, γ. Σ, δ. Σ, ε. Σ

23. ο Hg^{2+}

27. ναι

28. όχι

29. ναι, ναι, ναι, όχι

30. οξειδώνει μόνο τα $I^{-1} \rightarrow I_2$

31. ναι, ναι, όχι, ναι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

1-16. Είναι εύκολο να απαντήσουμε, αν μελετήσουμε προσεκτικά τη θεωρία.

Ασκήσεις – προβλήματα

17.

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$5\left[Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-\right]$$
$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$3\left[O^{2-} \longrightarrow O_2 + 2e^-\right]$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3O_2^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3O_2 + 7H_2O$$

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$
$$S^{2-} \longrightarrow S^0 + 2e^-$$
$$Cl_2 + S^{2-} \longrightarrow 2Cl^- + S^0$$

18.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$3\left[Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-\right]$$
$$Cr_2O_7^{2-} + 3Sn^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + Sn^{4+} + 7H_2O$$

$$2\left[MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O\right]$$
$$5\left[Hg \longrightarrow Hg^{2+} + 2e^-\right]$$
$$5Hg + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Hg^{2+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$$
$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$
$$F_2 + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2F^-$$

19. α. $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \quad E^\circ_{\alpha\nu} = +0{,}80\ V$

$Mg^0 \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad E^\circ_{\alpha\nu} = +2{,}37\ V$

$Mg^0 + 2Ag^+ \longrightarrow Mg^{2+} + 2Ag \quad \Delta E = (2{,}37 + 0{,}8)\ V = 3{,}17\ V$

Το ηλεκτρόδιο Mg λειτουργεί ως άνοδος και του Ag ως κάθοδος.

Το γαλβανικό στοιχείο συμβολίζεται:

$Mg(s) \mid Mg^{2+}(aq) \mid\mid Ag^+(aq) \mid Ag(s)$

20. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \quad \Delta E^\circ = (0{,}76 + 0{,}34)V = 1{,}1\ V$

$Co(s) + Ni^{2+}(aq) \longrightarrow Co^{2+}(aq) + Ni(s) \quad \Delta E^\circ = (0{,}28 - 0{,}25)V = 0{,}03\ V$

$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \quad \Delta E^\circ = (-0{,}34 + 0{,}8)V = 0{,}46V$

$Zn(s) + 2Ag^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) \quad \Delta E^\circ = (0{,}76 + 0{,}8)V = 1{,}56V$

Ενδεικτικά περιγράφουμε αναλυτικά πως βρίσκεται το ΔE° της πρώτης αντίδρασης:

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \qquad E = +0{,}76\ V$

$Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Cu(s) \qquad E = +0{,}34\ V$

$\Delta E^\circ = 0{,}76\ V + 0{,}34\ V = 1{,}1\ V$

21. Αναλύουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s)$

$A(s) \longrightarrow A^{2+}(aq) + 2e^- \quad E^\circ_{o\xi} = -1{,}2\ V$

$B^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow B(s) \quad E^\circ_{\alpha\nu} = x\ V$

$A(s) + B^{2+}(aq) \longrightarrow A^{2+}(aq) + B(s) \quad \Delta E^\circ = -1{,}2\ V + x\ V = 1{,}5\ V$

ή $x = 2{,}7$

22. Το πιο αναγωγικό είναι το Al, γιατί η ημιαντίδραση:

$Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-$

έχει το μεγαλύτερο $E^\circ_{o\xi}$ από τις αντίστοιχες των άλλων μετάλλων.

23. Ισχυρότερο οξειδωτικό είναι ο $2Hg^{2+}$, γιατί η ημιαντίδραση:

$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{\ +}(aq)$

έχει μεγαλύτερο $E^\circ_{\alpha\nu\alpha\gamma}$ από την ημιαντίδραση:

$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$

24. Από τον πίνακα κανονικών δυναμικών βρίσκουμε:

$K(s) \longrightarrow K^+(aq) + e^- + 2{,}93\,V$

και με τον ίδιο τρόπο βρίσκουμε τα άλλα κανονικά δυναμικά οξείδωσης.

25. Από τη σειρά οξειδωτικής ισχύος των αλογόνων φαίνεται ότι το μεγαλύτερο κανονικό δυναμικό αναγωγής θα αντιστοιχεί στο F_2 και με τη σειρά $Cl_2 - Br_2 - I_2$. Δηλαδή:
$F_2(g) + \ldots + 2{,}87$ V, $Cl_2(g) + \ldots + 1{,}36$ V, $Br_2(g) + \ldots + 1{,}07$ V, $I_2(s) + \ldots + 0{,}35$ V.

26. Από τον πίνακα κανονικών δυναμικών φαίνεται ότι η αντίδραση:

$X_2 + 2Ag(s) \longrightarrow 2Ag^+ + 2X^-$

έχει $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{οξ}} + E^\circ_{\text{αν}} > 0$, για F_2, Cl_2, Br_2, ενώ για το I_2 έχει $\Delta E^\circ < 0$.

27. Αναλύουμε την αντίδραση οξειδοαναγωγής:

$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}$ $\quad E^\circ_{\text{αν}} = +0{,}77$ V

$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$ $\quad E^\circ_{\text{οξ}} = -0{,}53$ V

$2Fe^{3+} + 2I^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + I_2$ $\quad \Delta E^\circ = +0{,}24$ V > 0

άρα η αντίδραση πραγματοποιείται.

28. Όχι, γιατί ο $Zn(s)$ είναι ισχυρότερο αναγωγικό από τον $Sn(s)$.

29. α. Γιατί είναι στοιχείο μετάπτωσης.
β. Από τα κανονικά δυναμικά είναι εύκολο να συμπεράνουμε ότι ο Zn μπορεί να κάνει όλες τις αναγωγές που αναφέρονται εκτός της τελευταίας.

30. Το Br_2 είναι ισχυρότερο οξειδωτικό μόνο από το I_2 και οξειδώνει τα I^- και δεν οξειδώνει τα Cl^-.

31. $Sn \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ = +0{,}14$ V

$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$ $\quad E^\circ = +0{,}92$ V

$Sn + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$ $\quad \Delta E^\circ = +1{,}06$ V > 0, πραγματοποιείται

$2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ = -0{,}77$ V

$2Hg^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(aq)$ $\quad E^\circ = +0{,}92$ V

$2Fe^{2+}(aq) + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$

$\Delta E^\circ = +0{,}15$ V > 0, πραγματοποιείται

$2Br^-(aq) \longrightarrow Br_2(l) + 2e^-$ $\quad E^\circ = -1{,}07$ V

$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$ $\quad E^\circ = -0{,}14$ V

$2Fe^{2+}(aq) + 2Hg^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + Hg_2^{2+}(aq)$

$\Delta E^\circ = -1{,}21$ V < 0, δεν πραγματοποιείται

$2Fe^{2+}(aq) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2e^-$ $\quad E^\circ = -0{,}77$ V

$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(aq)$ $\quad E^\circ = +1{,}07$ V

$2Fe^{2+}(aq) + Br_2(l) \longrightarrow 2Fe^{3+}(aq) + 2Br^-(aq)$

$\Delta E^\circ = +0{,}3$ V > 0, πραγματοποιείται